

DIE KRISTALLSTRUKTUR DES  
DIMETHYL - [ 3 - DIMETHYLAMINO - 2 -  
- AZA - PROPEN - ( 2 ) - YLIDEN ] -  
AMMONIUM - TRIJODIDS

C   H   N   J  
6   14   3   3

Inaugural - Dissertation  
zur  
Erlangung der Doktorwürde  
des Fachbereichs Chemie der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Hans Pritzkow  
aus Munster

1971



D I E   K R I S T A L L S T R U K T U R   D E S  
D I M E T H Y L - [ 3 - D I M E T H Y L A M I N O - 2 -  
- A Z A - P R O P E N - ( 2 ) - Y L I D E N ] -  
A M M O N I U M - T R I J O D I D S

C   H   N   J  
6   1 4   3   3

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

des Fachbereichs Chemie der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Hans Pritzkow

aus Munster



1. Gutachter: Prof. Dr. J. Jander

2. Gutachter: Prof. Dr. H. Bradaczek

Tag der mündlichen Prüfung: 10. DEZ. 1971

Tag der Promotion:

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. J. Jander ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. J. Jander danke ich für die Anregung und Unterstützung dieser Arbeit.

Mein Dank gilt ferner Herrn Prof. Dr. H. Hartl, dessen Anleitung und stete Diskussionsbereitschaft sehr zur Durchführung dieser Arbeit beigetragen haben, und den Mitarbeitern des Instituts für Kristallographie für die Möglichkeit, die Messungen am Diffraktometer des Instituts durchzuführen, und für die Überlassung einiger Rechenprogramme.



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41548809\\_0051](https://archive.org/details/IA41548809_0051)

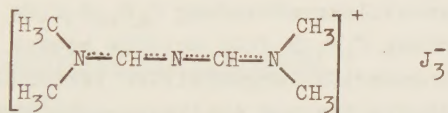
## Inhaltsverzeichnis

|                                                              | Seite |
|--------------------------------------------------------------|-------|
| Einleitung                                                   | 1     |
| 1. Reaktion von $C_6H_{14}N_3J_3$ mit Quecksilber und Kobalt | 2     |
| 2. Die Kristallstruktur von $C_6H_{14}N_3J_3$                | 3     |
| 2.1. Experimentelles                                         | 3     |
| 2.1.1. Darstellung von Einkristallen                         | 3     |
| 2.1.2. Bestimmung der Zellparameter                          | 3     |
| 2.1.3. Messung der Intensitäten                              | 5     |
| 2.1.3.1. Allgemeines über die Meßmethode                     | 5     |
| 2.1.3.2. Messung und Meßergebnisse                           | 7     |
| 2.2. Strukturbestimmung                                      | 9     |
| 2.2.1. Allgemeine Grundlagen                                 | 9     |
| 2.2.2. Gang der Rechnung                                     | 13    |
| 2.3. Strukturmodell                                          | 22    |
| 2.3.1. Beschreibung des Modells                              | 22    |
| 2.3.2. Struktur des Kations                                  | 25    |
| 2.3.3. Struktur des Anions                                   | 30    |
| 2.3.3.1. Modelle der Bindungsverhältnisse in Trijodiden      | 30    |
| 2.3.3.2. Vergleich mit dem Anion in $C_6H_{14}N_3J_3$        | 35    |
| 3. Der diffuse Untergrund                                    | 39    |
| 3.1. Theoretische Grundlagen                                 | 39    |
| 3.2. Der diffuse Untergrund bei $C_6H_{14}N_3J_3$            | 43    |
| 3.2.1. Beobachtungen auf Einkristallaufnahmen                | 43    |
| 3.2.2. Eigenschaften und Ursachen der diffusen Streifen      | 45    |
| 3.2.3. Rückschlüsse auf die Molekülstruktur                  | 47    |
| 3.2.4. Vergleich der diffusen Streuung mit der DFT           | 48    |

|        |                                                           |    |
|--------|-----------------------------------------------------------|----|
| 3.3.   | Der diffuse Untergrund bei anderen Polyhalogeniden        | 54 |
| 3.3.1. | Die diffuse Streuung des $C_6H_{14}N_3JCl_2$              | 55 |
| 3.3.2. | Die diffuse Streuung des $(C_2H_5)_4NJ_3(I)$              | 56 |
| 3.3.3. | Die diffuse Streuung des $(CH_3)_4NJ_3$                   | 58 |
| 3.3.4. | Die diffuse Streuung des $(CH_3)_4NJCl_2$                 | 60 |
| 4.     | Zusammenfassung                                           | 61 |
| 5.     | Tabelle der berechneten und beobachteten Strukturfaktoren | 63 |
| 6.     | Literaturverzeichnis                                      | 73 |

## Einleitung

Im Rahmen der Arbeiten über Halogenstickstoffverbindungen sollte eine von Parrod und Pornin <sup>1)</sup> als Dimethyljodamin bezeichnete Verbindung untersucht werden. Die braune Substanz ist beständig und stimmt bezüglich Aussehen, Reaktionen und spektroskopischen Daten nicht mit der von Raschig <sup>2)</sup> erstmals beschriebenen und später auf verschiedenen Reaktionswegen <sup>3)</sup> dargestellten, gelben, nur bei Temperaturen unter 0°C beständigen Verbindung N-Jod-dimethylamin überein. Eine gründlichere Untersuchung zeigte, daß es sich bei der von Parrod und Pornin beschriebenen Verbindung um Dimethyl- [β-dimethylamino-2-aza-propen-(2)-yliden] -ammonium-trijodid  $C_6H_{14}N_3J_3$  handelt:



Mit dieser Strukturformel stehen die IR-, UV-, NMR-Spektren, die Molekulargewichtsbestimmungen und Reaktionen in Einklang. In Anlehnung an einen Reaktionsmechanismus, den Gold <sup>4)</sup> für die Bildung des entsprechenden Chlorids  $C_6H_{14}N_3Cl$  aus Cyanurchlorid und Dimethylformamid über einen Vilsmeier-Komplex als Zwischenprodukt aufstellte, konnte der Ablauf der Umsetzung von Phosphornitrilchlorid mit Kaliumjodid und Dimethylformamid zu  $C_6H_{14}N_3J_3$  beschrieben werden. Außerdem konnte die Substanz auf einem anderen Weg dargestellt werden <sup>5)</sup>.

Die Röntgenstrukturanalyse von  $C_6H_{14}N_3J_3$  sollte neben der Struktur des Kations  $C_6H_{14}N_3^+$  Aufschlüsse über die Bindungsverhältnisse des Trijodidanions liefern. Die Struktur der Trijodide wird durch das Kristallfeld und damit auch durch die Lage und Struktur des Kations bestimmt <sup>6) 7)</sup>. Ein Kation von kettenförmiger Gestalt, bei dem die positive Ladung über die Kette verteilt ist, könnte eventuell ein symmetrischeres Feld auf dem Anion erzeugen als die kugelförmigen Kationen der bisher bestimmten Trijodidstrukturen. Die Struktur des Kations  $C_6H_{14}N_3^+$  ist interessant, da es sich hier um ein π-Elektronensystem mit alternierenden C-N Bindungen handelt und C-N Abstände für konjugierte Systeme dieser Art nur in Ringen bestimmt worden sind. Außerdem sollte untersucht werden,

ob Jod-Stickstoff-Kontakte auftreten, wie z.B. in Komplexen von Aminen mit Jod. Ein weiteres Problem, das erst während der Strukturbestimmung auftrat, sind die diffusen Streifen, die auf Einkristallaufnahmen zu erkennen sind. Der Zusammenhang zwischen diesem Phänomen und der Struktur sollte näher untersucht werden.

# 1. Reaktion von $C_6H_{14}N_3J_3$ mit Quecksilber und Kobalt

Nach der Klärung der Zusammensetzung des  $C_6H_{14}N_3J_3$  bestand noch keine Klarheit über die Art der Metallverbindungen, die Parrod und Pornin<sup>1)</sup> durch Umsetzung von Quecksilber bzw. Kobalt mit  $C_6H_{14}N_3J_3$  erhielten. Als Summenformel gaben sie für die gelbe Quecksilberverbindung  $C_6H_{18}N_3J_3Hg$  und für die grüne Kobaltverbindung  $C_4H_{12}N_2J_2Co$  an. Eine genaue Untersuchung der nach ihrer Vorschrift dargestellten Verbindungen lieferte für die Quecksilberverbindung Analysenergebnisse, die der Summenformel  $C_6H_{14}N_3J_3Hg$  entsprachen. Die Vermutung lag nahe, daß es sich um ein Trijodomercurat des Kations  $C_6H_{14}N_3^+$  handelt. Zur Identifizierung wurde ein IR-Spektrum von  $C_6H_{14}N_3HgJ_3$  aufgenommen, das in dem Bereich, in dem Hg-J Schwingungen zu erwarten sind, eine starke Bande bei  $152\text{ cm}^{-1}$  und zwei schwächere bei  $62$  und  $73\text{ cm}^{-1}$  zeigt. Die Spektren der Verbindungen  $[(CH_3)_3S]HgJ_3$  und  $[(CH_3)_4N]HgJ_3$ , die zu Vergleichszwecken aufgenommen wurden, haben beide ein starkes Absorptionsmaximum bei  $151$  bzw.  $153\text{ cm}^{-1}$  und ein schwächeres bei  $74$  bzw.  $81\text{ cm}^{-1}$ . Im Spektrum des  $[(CH_3)_4N]HgJ_3$  tritt außerdem noch eine sehr schwache Bande bei  $130\text{ cm}^{-1}$  auf. Die starke Bande kann man wahrscheinlich der asymmetrischen Valenzschwingung des  $HgJ_3^-$  zuordnen. Das IR-Spektrum des  $C_6H_{14}N_3HgJ_3$  zeigt im Bereich über  $300\text{ cm}^{-1}$  wieder die Banden des Kations  $C_6H_{14}N_3^+$ . Mit der Strukturformel  $C_6H_{14}N_3HgJ_3$  steht auch die von Parrod und Pornin beschriebene Bildung von  $HgJ_2$  beim Abrauchen von  $C_6H_{14}N_3HgJ_3$  mit Schwefelsäure in Einklang. Die vielleicht etwas rätselhaft erscheinende Bildung einer Quecksilberverbindung aus elementarem Quecksilber und 'Dimethyljodamin' läßt sich jetzt einfach durch die Oxydation des Quecksilbers mit Jod erklären.

Bei der Umsetzung von Kobalt mit  $C_6H_{14}N_3J_3$  dürfte eine ähnliche Reaktion vorliegen. Das IR-Spektrum über  $300\text{ cm}^{-1}$  zeigte wieder nur die Banden des Kations  $C_6H_{14}N_3^+$ . Der Kobalt- und Jod-Gehalt wich erheblich von der bei Parrod und Pornin angegebenen Zusammensetzung ab und entsprach der Zusammensetzung  $(C_6H_{14}N_3)_2CoJ_4$ . Allerdings waren die Abweichungen zu den Analysenwerten von Parrod und Pornin so groß, daß in diesem Fall zwei verschiedene Verbindungen vorgelegen haben könnten. Andererseits ist aber kein ersichtlicher Grund vorhanden, warum bei der Umsetzung mit Kobalt nicht der entsprechende Jodokomplex entstehen sollte.

## 2. Die Kristallstruktur von $C_6H_{14}N_3J_3$

### 2.1. Experimentelles

#### 2.1.1. Darstellung von Einkristallen

$C_6H_{14}N_3J_3$  wurde nach der Vorschrift <sup>5)</sup> dargestellt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Chloroform stimmten der Oxydationswert und der Jodgehalt mit den theoretischen Werten überein. Einkristalle wurden ebenfalls durch Umkristallisieren aus Chloroform erhalten. Beim langsamen Abkühlen erhält man verwachsene, dunkelbraune Kristalle, doch liessen sich darunter auch geeignete Einkristalle finden. Die Kristalle sind meist nadelförmig. Die Nadelachse fällt, wie sich zeigte, mit der b-Achse zusammen, und die äußeren Flächen entsprechen den Ebenen (100) und (001).

#### 2.1.2 Bestimmung der Zellparameter

Zur Bestimmung der Zellparameter und der Raumgruppe wurden mit verschiedenen Kristallen Drehkristall-, Weissenberg- und Precession-Aufnahmen angefertigt. Als Strahlung wurde meist  $MoK\alpha$ -Strahlung verwendet. Dabei zeigte sich, daß die Intensitäten mit wachsendem Streuwinkel  $\Theta$  schnell abnehmen und bald nicht mehr zu beobachten sind. Alle wahrnehmbaren Reflexe liegen in einem Bereich von  $\sin\Theta/\lambda \leq 0.6\text{ \AA}^{-1}$ . Neben den Bragg-Reflexen kann man auf den Aufnahmen diffuse Strei-

fen erkennen (s. Abb. 9), die parallel zur  $b^*$ -Achse und ungefähr senkrecht zur  $c^*$ -Achse verlaufen und sich in gleichen Abständen wiederholen (hierauf wird in Teil 3 ausführlich eingegangen).

Die Substanz kristallisiert monoklin. Die Reflexe  $0k0$  sind nur für  $k = 2n$  zu beobachten. Als mögliche Raumgruppen kommen demnach nur  $P2_1$  und  $P2_1/m$  (Nr.4 bzw. Nr.11 in der zweiten Aufstellung <sup>8)</sup>) in Frage.

Aus den Weißenberg- und Precession-Aufnahmen wurden ungefähre Gitterkonstanten ermittelt. Zur genaueren Bestimmung wurden Guinieraufnahmen (AEG-Kamera,  $CuK\alpha_1$ -Strahlung), die mit Silicium ( $a = 5.4305 \text{ \AA}$ ) geeicht waren, ausgewertet. Es wurden 22 Reflexe ausgewählt, die sich mit Hilfe der Werte, die mit den vorläufigen Parametern berechnet worden waren, indizieren ließen. Diese Reflexe wurden zur Verfeinerung mit dem Least-Squares Programm PARAM (X-Ray 63 System <sup>9)</sup>) verwendet.

Die Zellkonstanten mit ihren Fehlern sind:

$$\begin{aligned} a &= 10.095 \pm 0.001 \text{ \AA} & \alpha &= 90^\circ \\ b &= 7.120 \pm 0.001 \text{ \AA} & \beta &= (104.86 \pm 0.01)^\circ \\ c &= 10.168 \pm 0.001 \text{ \AA} & \gamma &= 90^\circ \\ V &= 706.2 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

Die Dichte wurde mit der Schwebemethode bestimmt. Als Flüssigkeit wurde eine Lösung von  $KJ/HgJ_2$  in Wasser verwendet. Der erhaltene Wert beträgt

$$d_{\text{Schw.}} = 2.37 \text{ g cm}^{-3}$$

Eine pyknometrische Dichtebestimmung in Tetrachlorkohlenstoff ergab

$$d_{\text{pyk.}} = 2.26 \text{ g cm}^{-3}$$

Bei Annahme von zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle beträgt die berechnete Dichte

$$d_{\text{rönt.}} = 2.387 \text{ g cm}^{-3}$$

Der Absorptionskoeffizient der Substanz für  $MoK\alpha$ -Strahlung ist

$$\mu = 66.6 \text{ cm}^{-1}$$

### 2.1.3. Messung der Intensitäten

#### 2.1.3.1. Allgemeines über die Meßmethode

Zur Bestimmung der Intensitäten wurden zuerst integrierte 'equi-inclination' Weißenberg-Aufnahmen mit MoK $\alpha$ -Strahlung angefertigt. Um einen möglichst großen Intensitätsbereich zu erfassen, wurden mehrere Aufnahmen der gleichen Schicht im Verhältnis 1 : 2.5 : 5 belichtet. Die 'multiple-film' Technik ließ sich wegen der geringen Absorption der Filme für MoK $\alpha$ -Strahlung nicht anwenden. Die Intensitäten wurden mit einem Joyce-Loebl Microdensitometer vermessen.

Diese Aufnahmemethode nahm sehr viel Zeit in Anspruch. Die Aufnahmezeit für eine Schicht betrug ca. eine Woche. Als sich die Gelegenheit bot, die Reflexintensitäten mit einem automatischen Einkristall-Diffraktometer zu vermessen, wurden die Filmaufnahmen abgebrochen. Neben dem geringeren Arbeits- und Zeitaufwand ist die größere Genauigkeit des Diffraktometers ein weiterer Vorteil dieser Methode.

Die Intensitätsmessungen wurden am automatischen Einkristall-Diffraktometer (AED der Firma Siemens nach Prof. W. Hoppe) im Kristallographischen Institut der FU durchgeführt. Bei diesem Gerät handelt es sich um ein off-line Diffraktometer. Die Steuerungs- und Meßbefehle werden auf einem Lochstreifen, der auf einer externen Rechenanlage mit Hilfe eines Programms hergestellt wird, eingegeben. Die Ergebnisse werden auf einem Lochstreifen, der auf der Rechenanlage weiterverarbeitet wird, ausgegeben.

Das verwendete AED ist ein Vierkreisdiffraktometer. Die Reflexe werden dabei mit Hilfe einer Eulerwiege in Reflexionsstellung gebracht. Hierbei wird der Kristall um die drei Eulerschen Winkel  $\Theta$ ,  $\Phi$ ,  $\chi$  gedreht. Der Detektor dreht sich nur um eine Achse, die  $\Theta$ -Achse. Zur Messung eines Reflexes liest das Diffraktometer vom Eingabelochstreifen die Fahrstrecken für die vier Kreise (die Fahrstrecke des Detektors ist gleich  $2\Theta$ ) und fährt in das berechnete Maximum eines Reflexes. Als nächster Schritt folgt die vorläufige Messung der ungefähren Intensität des Reflexes. Um einen möglichst großen Intensitätsbereich zu erfassen, werden die Reflexe entsprechend ih-

rer Intensität mit verschiedenen Meßzeiten oder, wenn die Impulsrate so hoch ist, daß die Totzeit des Detektors eine Rolle spielt, unter Vorschaltung von Schwächungsfiltern verschiedener Stärke vermessen. Zur Ermittlung dieser Einstellungen dient die vorläufige Messung. Um bei schwachen Reflexen die Meßzeit nicht zu sehr auszudehnen, kann man eine maximale Meßzeit vorgeben. Die Meßzeit wird in Sekunden pro Meßschritt (ein Meßschritt =  $0.01^\circ$ ) eingestellt. Nach der Einstellung des Filters und der Meßzeit beginnt die eigentliche Messung, die in fünf Teilschritten ausgeführt wird. Im ersten Schritt dreht sich der Kristall von dem berechneten Maximum  $\Theta_0$  bis  $(\Theta_0 - \Delta\Theta_1)$  (gemessene Impulsrate  $i_1$ , Zeit  $t_1$ ), im zweiten Schritt wird in  $(\Theta_0 - \Delta\Theta_1)$  der Untergrund gemessen ( $i_2$ ,  $t_2$ ), im dritten dreht sich der Kristall bis  $(\Theta_0 + \Delta\Theta_2)$  ( $i_3$ ,  $t_3$ ), im vierten steht er in  $(\Theta_0 + \Delta\Theta_2)$  fest ( $i_4$ ,  $t_4$ ) und schließlich geht er zurück in die Ausgangsposition ( $i_5$ ,  $t_5$ ). Der Kristall dreht sich schrittweise in der Meßzeit, die für einen Reflex konstant ist, um je  $0.01^\circ$ . Das bedeutet, daß  $(t_1 + t_5)$  gleich  $t_3$  ist.  $t_2$  bzw.  $t_4$  werden gleich  $t_3$  gesetzt. Man mißt also zweimal die Zählrate im Bereich des Reflexes ( $i_1 + i_5$  und  $i_3$ ) und den Untergrund auf beiden Seiten des Reflexes ( $i_2$  und  $i_4$ ). Die relative Intensität des Reflexes beträgt dann:

$$I_{\text{rel}} = i_1 + i_5 + i_3 - i_2 - i_4 \quad (1)$$

Nach dem Ausdruck dieser fünf Zählraten liest das Diffraktometer die Fahrstrecken zum nächsten Reflex.

Die Messung kann jetzt so erfolgen, daß der Detektor während der Messung still steht ( $\omega$ -scan), oder aber, daß er sich um den doppelten Winkel mit dem Kristall mitdreht ( $2\theta$ -scan). Während der Messungen kann man Kontrollen durchführen, ob der Kristall noch justiert ist und ob eine Veränderung oder Zersetzung, die man bei der Skalierung berücksichtigen muß, stattgefunden hat. Dazu werden in gleichen Abständen die Intensitäten einiger Bezugsreflexe gemessen. Zur Überprüfung der Justierung wird dabei eine horizontale Halbblende vgeschaltet. Da das Diffraktometer immer nur die Fahrstrecke zum nächsten Reflex liest, würden durch eine falsche Einstellung alle nachfolgenden Reflexe nicht richtig eingestellt

werden. Deshalb kann man nach einer bestimmten Anzahl von Reflexen die Nullpunktstellung überprüfen lassen. Stimmt diese nicht, so bleibt das Gerät stehen.

### 2.1.3.2. Messung und Meßergebnisse

Der Kristall für die Intensitätsmessung war nadelförmig (Nadelachse war die b-Achse) und hatte die Abmessungen  $0.10 \times 0.52 \times 0.12$  mm. Er wurde mit Kollodium so auf einen Glasfaden geklebt, daß die Nadelachse mit dem Glasfaden eine Gerade bildete. Es wurde MoK $\alpha$ -Strahlung mit einem Zr-Filter verwendet. Als Detektor diente ein Szintillationszählrohr mit Diskriminator. Die Zentrierung und Justierung des Kristalls erfolgte auf dem Diffraktometer mit Hilfe des Justiermikroskops und der horizontalen Halbblenden. Anschließend wurden die Maxima einiger hochinlizierter Reflexe durch schrittweises Abtasten ermittelt. Die daraus ermittelten Gitterkonstanten stimmen mit den früher ermittelten Werten ungefähr überein. Außerdem wurden die Flankenstrecken  $\Delta\Theta_1$  und  $\Delta\Theta_2$  für verschiedene Reflexe bestimmt.  $\Delta\Theta_1$  und  $\Delta\Theta_2$  sind durch folgende Gleichung gegeben:

$$\Delta\Theta = 0.45 + 0.25 \tan\Theta \quad (2)$$

Diese Daten dienten als Eingabe für das Programm AED 8<sup>10</sup>), mit dem auf einer externen Rechenanlage (Siemens 2002) der Eingabelochstreifen hergestellt wurde. Die Messungen wurden mit dem 2 $\Theta$ -scan-Verfahren durchgeführt. Nach jeweils zehn Reflexen wurde der erste Referenzreflex 004 vermessen und eine Nullpunktkontrolle durchgeführt. Nach jeweils 25 Reflexen wurde die Justierung an den beiden Reflexen 004 und 500 durchgeführt. Aus apparativen Gründen konnten nur Reflexe, für die  $\sin\Theta$  größer als 0.06 war, vermessen werden, wodurch 12 Reflexe nicht erfasst wurden. Da auf den Filmaufnahmen Reflexe nur in einem Bereich von  $\sin\Theta/\lambda \leq 0.6 \text{ \AA}^{-1}$  beobachtet werden konnten, wurde auf dem Diffraktometer nur im Bereich bis zu  $27^\circ$  ( $\sin\Theta \leq 0.454$   $\sin\Theta/\lambda \leq 0.64 \text{ \AA}^{-1}$ ) gemessen. Dies entspricht der Ausbreitungskugel für MoK $\alpha$ -Strahlung. Als maximale Meßzeit pro Meßschritt wurde 15 min gewählt. Die Eingabelochstreifen wurden so hergestellt, daß die Reflexe

in Schichten senkrecht zur b-Achse vermessen wurden (also zuerst h01, dann h11, h21 usw.).

Die Messungen nahmen neun Tage in Anspruch. Beim Ausdruck der Ausgabelochstreifen zeigte sich, daß der Kristall nicht nachjustiert werden mußte. Die Intensität des ersten Referenzreflexes 004 stieg immer stärker an, bis er nach einigen Tagen einen Maximalwert erreicht hatte, der um 30 % über dem Anfangswert lag. Erst dann nahm die Intensität des Reflexes wieder ein wenig ab. Der zweite Referenzreflex 500 dagegen wurde im Verlaufe der Messung geringfügig, aber kontinuierlich schwächer. Um diesen Effekt zu überprüfen, wurden die Reflexe der 0. und 1. Schichtlinie noch einmal vermessen. Die Intensitäten einer Reihe von Reflexen hatten dabei gegenüber der ersten Messung stark zugenommen. Hiervon wurden besonders starke Reflexe betroffen, aber nicht alle. Die Zunahme lag in einigen Fällen bei über 60 %.

Eine mögliche Erklärung für dieses ungewöhnliche Verhalten ist, daß die Reflexe bei der ersten Messung durch Extinktionseffekte zu niedrige Intensitäten ergaben, und daß diese Effekte durch eine Zersetzung oder Veränderung des Kristalls im Röntgenstrahl geringer wurden. Für diese Annahme spricht, daß der Kristall, der zu Beginn der Messung glatte Oberflächen gehabt hatte, gegen Ende rauh und leicht verwittert aussah. Leider war es aus Zeitgründen nicht möglich, alle Reflexe noch einmal zu vermessen. Da die Zahl der Reflexe, bei denen die Zunahme größer als 10 % war, nicht allzu hoch im Verhältnis zur Gesamtzahl der gemessenen Reflexe war, und da der erste Referenzreflex auch einem konstanten Endwert zustrebte, schien es vertretbar, mit den verfügbaren Daten zu rechnen. Die Annahme, daß die zweite Messung für die 0. und 1. Schicht die zuverlässigeren Werte ergab, lag nahe. Trotzdem wurde die Strukturbestimmung mit dem ersten Satz begonnen. Auf Grund der Ergebnisse sollte dann später die Wahl zwischen den beiden Messungen getroffen werden.

Es wurden 1665 kristallographisch unabhängige Reflexe vermessen. Die Weiterverarbeitung des Ausgabelochstreifens erfolgte mit dem Programm ALS<sup>11)</sup>. Mit diesem Programm wurden die Intensitäten nach Gleichung (1) berechnet. Eine Skalie-

rung mit Hilfe des ersten Referenzreflexes hatte wegen der beschriebenen Veränderung dieses Reflexes keinen Sinn. Daher wurde der Skalierungsfaktor innerhalb der einzelnen Schichten gleich eins gesetzt. Die Schichten untereinander wurden mit dem zweiten Referenzreflex skaliert. Diese Skalierungsfaktoren unterschieden sich um maximal 2%. Der Fehler  $\sigma_I$  wurde nach folgender Gleichung berechnet

$$\sigma_I = \sqrt{i_1+i_2+i_3+i_4+i_5 + k^2 \cdot (i_1+i_3+i_5-i_2-i_4)^2 + C} \quad (3)$$

Der Fehler setzt sich also aus dem statistischen Fehler der Gesamtzählrate und aus einem Zusatzglied, das apparative und systematische Fehler berücksichtigen soll und proportional zur Intensität angenommen wird, zusammen. Der Proportionalitätsfaktor k wurde gleich 0.03 und C gleich 0 gesetzt. Reflexe, deren Intensität negativ oder kleiner als  $\sigma_I$  waren, wurden als nicht beobachtet eingestuft und ihnen wurde als Intensität der Wert des Fehlers  $\sigma_I$  zugewiesen. Die Zahl der nicht beobachtbaren Reflexe betrug 326 (20 % der Gesamtzahl). Die Ergebnisse der Berechnungen wurden ausgedruckt. Außerdem wurden die Indizes h, k, l, die berechnete Intensität I und der Fehler  $\sigma_I$  auf Lochkarten in dem Format des X-Ray 63 Systems <sup>5)</sup> ausgegeben.

## 2.2. Strukturbestimmung

### 2.2.1. Allgemeine Grundlagen

Die Strukturamplitude  $|F|$  hängt von der beobachteten Intensität I in folgender Weise ab

$$|F| = k \cdot \sqrt{\frac{I}{L \cdot P \cdot A \cdot E}} \quad (4)$$

Hierbei ist L der Lorentzfaktor, der von den geometrischen Verhältnissen des Aufnahmeverfahrens abhängt, P der Polarisationsfaktor, der die Polarisierung der Röntgenstrahlung bei der Beugung berücksichtigt, A der Absorptionsfaktor, E der Extinktionsfaktor und k der Skalierungsfaktor, der die relativen Werte auf eine absolute Skala bringt.

Der Strukturfaktor F ist die Fouriertransformierte der Elek-

tronendichte  $\rho$

$$F(\kappa^*) = V \cdot \int_V \rho(\kappa) \cdot \exp(2\pi i \kappa \cdot \kappa^*) dV \quad (5)$$

Hier ist  $\kappa$  ein Vektor im direkten (physikalischen) Raum und  $\kappa^*$  ein Vektor im reziproken Raum. Da die Elektronendichte nur in der Nähe der Atome von Null verschieden ist, braucht man nicht über das gesamte Zellvolumen zu integrieren. Man kann die Elektronendichte eines Atoms durch eine kugelsymmetrische Elektronenverteilung beschreiben und diese durch die nur noch vom Streuwinkel  $\Theta$  abhängigen Atomformfaktoren  $f_j$  in der Gleichung berücksichtigen. Der Strukturfaktor läßt sich dann vereinfacht als Summe über alle  $N$  Atome in der Elementarzelle berechnen.

$$F = \sum_{j=1}^N f_j \cdot \exp(2\pi i \cdot \kappa^* \cdot (x_j \cdot a + y_j \cdot b + z_j \cdot c)) \quad (6)$$

Der Vektor  $\kappa$  läßt sich durch die Koordinaten  $x_j$ ,  $y_j$  und  $z_j$  des Atoms  $j$  und die Zellparameter  $a$ ,  $b$ ,  $c$  ausdrücken.

Die Elektronendichte ist wiederum die Fouriertransformierte der Strukturfaktoren

$$\rho(\kappa) = \frac{1}{V} \cdot \int_V F(\kappa^*) \cdot \exp(-2\pi i \kappa \cdot \kappa^*) dV^* \quad (7)$$

Die Strukturfaktoren sind aber nur an bestimmten Stellen, den reziproken Gitterpunkten, von Null verschieden, und man kann daher an Stelle der Integration über den gesamten reziproken Raum nur über diese Gitterpunkte summieren.

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \cdot \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \cdot \exp(-2\pi i \cdot (hx + ky + lz)) \quad (8)$$

Der reziproke Vektor  $\kappa^*$  läßt sich durch die Indices  $h$ ,  $k$  und  $l$  ersetzen.

Aus den Intensitäten erhält man zwar den Betrag, nicht aber die Phase der Strukturfaktoren. Zur Lösung des Phasenproblems läßt sich unter anderem die Pattersonfunktion  $P(\tilde{u})$ , die Fouriertransformierte von  $|F|^2$ , verwenden.

$$P(\tilde{u}) = \frac{1}{V} \cdot \sum_{\kappa^*} |F(\kappa^*)|^2 \cdot \exp(-2\pi i \cdot \kappa^* \cdot \tilde{u}) \quad (9)$$

$\tilde{u}$  ist ein Vektor im Pattersonraum mit den drei Koordinaten  $u$ ,  $v$  und  $w$ . Die Pattersonfunktion ist eine Faltung der Elek-

tronendichte mit sich selbst.

$$P(\vec{r}) = \int \rho(\vec{r}) \cdot \rho(\vec{r} - \vec{r}') dV \quad (10)$$

Diese Funktion hat ein Maximum bei  $\vec{r}$ , wenn bei  $\vec{r}$  und  $(\vec{r} - \vec{r}')$  Elektronendichtemaxima liegen, d.h. wenn an den Stellen  $\vec{r}$  und  $(\vec{r} - \vec{r}')$  Atome liegen. Der Vektor  $\vec{r}$  vom Nullpunkt zum Maximum in der Pattersonsynthese gibt die Richtung und den Abstand zwischen zwei Atomen an. Die Höhe des Maximums hängt von den beiden Elektronendichten und damit von der Ordnungszahl der entsprechenden Atome ab. Deshalb sind im Pattersondiagramm Vektoren zwischen Schweratomen leichter zu lokalisieren, wohingegen Vektoren zwischen Leichtatomen meist gar nicht zu erkennen sind. Aus den Maxima einer Pattersonsynthese kann man nach verschiedenen Verfahren <sup>12)</sup> die Anordnung der Schweratome in der Elementarzelle bestimmen. Mit den Koordinaten dieser Schweratome werden Strukturfaktoren  $F_S$  berechnet. Da die Schweratome einen großen Beitrag zum gesamten Strukturfaktor  $F$  leisten, kann man mit den beobachteten Strukturfaktoren  $F_O$ , denen man die Phasen der entsprechenden Strukturfaktoren  $F_S$  zuordnen kann, eine Fouriersynthese berechnen. Letztere sollte ein vollständigeres Modell der Elektronendichte liefern als das Schweratommodell. Eine andere Möglichkeit, aus der Kenntnis der Schweratomstruktur heraus die gesamte Struktur zu ermitteln, besteht darin, daß man eine Differenzfouriersynthese berechnet. Hierbei werden die Differenzen  $|F_O| - |F_S|$  als Fourierkoeffizienten mit den Phasen von  $F_S$  verwendet und man erhält die Differenz zwischen der aus den Meßwerten ermittelten Elektronendichte und der des Schweratommodells. Diese Differenz entspricht dann der Elektronendichte der Leichtatomstruktur.

$$\Delta \rho = \rho_O - \rho_S = \sum |F_O| - |F_S| \cdot \exp(-2\pi i \vec{r} \cdot \vec{h}) \quad (11)$$

In beiden Fällen lassen sich natürlich nur dann die Phasen von  $F_S$  verwenden, wenn  $F_O$  und  $F_S$  ungefähr den gleichen Betrag haben. Das so erhaltene Modell kann dann mit Hilfe der least-squares Methode verfeinert werden. Dabei wird die Summe

$$\sum w \cdot |F_O - F_C|^2 \quad (12)$$

minimalisiert.  $F_c$  ist hier der berechnete,  $F_o$  der beobachtete Strukturfaktor,  $w$  ist das Gewicht, das die Zuverlässigkeit eines Reflexes berücksichtigen soll.

Unter anderen können dabei folgende Parameter variiert werden

Skalierungsfaktoren für die einzelnen Schichten

Koordinaten der Atome

Temperaturfaktoren der Atome

Die Temperaturfaktoren der Atome sollen die Auswirkungen der Temperaturbewegungen der Atome auf die Intensität der Reflexe beschreiben. Der isotrope Temperaturfaktor  $B$  setzt eine kugelsymmetrische Bewegung des Atoms voraus, was selten der Fall sein wird. Bei anisotropen Schwingungen versucht man, die Verteilung durch einen Ellipsoid zu beschreiben, und ersetzt den isotropen Temperaturfaktor  $B$  durch sechs anisotrope Faktoren  $B_{11}$ ,  $B_{22}$ ,  $B_{33}$ ,  $B_{12}$ ,  $B_{13}$ ,  $B_{23}$ . Der Strukturfaktor des betreffenden Atoms wird dann im isotropen Fall mit dem Faktor

$$\exp (-B \cdot \sin^2 \Theta / \lambda^2) \quad (13)$$

im anisotropen Fall mit

$$\exp \left( -0.25 \cdot (B_{11} \cdot a^{*2} \cdot h^2 + B_{22} \cdot b^{*2} \cdot k^2 + B_{33} \cdot c^{*2} \cdot l^2 + 2 \cdot B_{12} \cdot a^* \cdot b^* \cdot h \cdot k + 2 \cdot B_{13} \cdot a^* \cdot c^* \cdot h \cdot l + 2 \cdot B_{23} \cdot b^* \cdot c^* \cdot k \cdot l) \right) \quad (14)$$

multipliziert.

Zur Überprüfung des Modells wird in der Regel die Übereinstimmung zwischen  $F_o$  und  $F_c$  in Form des sogenannten R-Faktors verwendet.

konventioneller R-Faktor  $R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|} \quad (15)$

gewichteter R-Faktor  $R_w = \sqrt{\frac{\sum w \cdot (|F_o| - |F_c|)^2}{\sum w \cdot F_o^2}} \quad (16)$

Die später angegebenen R-Werte beziehen sich immer nur auf die beobachteten Strukturfaktoren und nicht auf die als unbeobachtet eingestuft (s.S. 9).

Ein anderes Kriterium für die Qualität eines Strukturmodells ist die Differenzfouriersynthese, die die Abweichungen des

Modells von dem Bild, das durch die Meßwerte geliefert wird, zeigt und die natürlich im Idealfall an allen Punkten Null sein soll. Außerdem kann man auch die Standardabweichungen der Bindungslängen zwischen einzelnen Atomen als Maß für die Güte einer Strukturaufklärung angeben.

### 2.2.2. Gang der Rechnung

Zur Strukturbestimmung wurden, wenn nichts anderes angegeben ist, die Programme des X-Ray 63 Systems <sup>9)</sup> bzw. X-Ray 67 <sup>9a)</sup> Systems verwendet. Die Rechnungen wurden an der IBM 7094 des Deutschen Rechenzentrums Darmstadt und an der IBM 360 des Lehrstuhls für Informatik der TU Berlin durchgeführt. Die Atomformfaktorkurven wurden den International Tables entnommen und zwar für Jod der Tabelle 3.3.1B <sup>13a)</sup> und für Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff der Tabelle 3.3.1A <sup>13b)</sup>. Zur Korrektur für die anomale Dispersion des Jods wurden die Werte von Dauben und Templeton <sup>13c)</sup> verwendet. Der Realteil wurde gleich in die Atomformfaktoren mit einbezogen, der Imaginarteil wurde später bei der Verfeinerung berücksichtigt. Die Ladungen der beiden Ionen wurden vernachlässigt, da die Ladungen über mehrere Atome verteilt sind und auch nur bei kleinen  $\sin \Theta / \lambda$  eine Rolle spielen. Mit dem Programm DATRDN wurden die relativen Strukturfaktoren aus den gemessenen Intensitäten berechnet. Die LP-Korrektur für Aufnahmen mit der Euler-Wiege ist durch folgende Gleichung gegeben

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\Theta}{2 \sin 2\Theta} \quad (17)$$

Eine Korrektur für Extinktion wurde nicht durchgeführt, da hierzu kein Programm zur Verfügung stand und eine sinnvolle Abschätzung dieses Effekts nicht möglich schien. Die Absorptionskorrektur wurde erst später vorgenommen, nachdem eine Entscheidung über die Zuverlässigkeit der beiden Datensätze möglich war. Das Programm DATFIX dient zur Skalierung und Bestimmung eines allgemeinen, isotropen Temperaturfaktors, um so die in einer willkürlichen Größenordnung vorliegenden Meßwerte den absoluten Intensitätswerten in etwa anzupassen.

Mit dem Programm DATFIX werden die normierten Struktur-  
faktoren E berechnet.

$$E = k \cdot F_0 \cdot \exp(B \cdot \sin^2 \Theta / \lambda^2) / \sqrt{\epsilon \cdot \sum f_j^2} \quad (18)$$

Dabei werden der Temperaturfaktor und der Skalierungsfaktor  
so variiert, daß der Mittelwert für  $E^2$  gleich 1 und für  
( $E^2 - 1$ ) ein Minimum erreicht.

Die Mittelwerte für E und ( $E^2 - 1$ ) haben für zentrosymmetrische  
und nicht zentrosymmetrische Strukturen verschiedene Werte.  
Mit Hilfe dieses statistischen Tests läßt sich eine gewisse  
Voraussage machen, ob die Struktur zentrosymmetrisch ist.

|                   | E     | ( $E^2 - 1$ ) | $E^2$ |
|-------------------|-------|---------------|-------|
| zentrosymmetrisch | 0.798 | 0.968         | 1.0   |
| nicht zentrosymm. | 0.886 | 0.736         | 1.0   |
| gefundene Werte   | 0.759 | 1.095         | 1.0   |

Als mögliche Raumgruppen kommen auf Grund der beobachteten  
Auslöschungen  $P2_1$  (nicht zentrosymmetrisch) und  $P2_1/m$  (zen-  
trosymmetrisch) in Frage. Die Anzahl Formeleinheiten in der  
Elementarzelle beträgt zwei. Nach dem obigen Test ist die  
Raumgruppe  $P2_1/m$  wahrscheinlicher. In dieser Raumgruppe  
müssen dann die Atome einer Formeleinheit selbst symmetrisch  
zur Spiegelebene liegen.

Im weiteren Verlauf der Verfeinerung wurden die folgenden  
Programme verwendet:

FOURR zur Berechnung von Patterson-, Fourier- und Differenz-  
fouriersynthesen

ORFLS zur Verfeinerung des Strukturmodells nach der least-  
squares Methode

BONDLA zur Berechnung von Abständen und Winkeln

Zur Bestimmung der Schweratomlagen wurde ein Pattersonsyn-  
these berechnet. Die äquivalenten Punktlagen in der Raum-  
gruppe  $P2_1$  sind:

$$\begin{array}{ccc} x, & y, & z \\ -x, & 0.5+y, & -z \end{array}$$

In der Raumgruppe  $P2_1/m$  müssen die Atome in speziellen Lagen  
sitzen:

$$\begin{array}{ccc} x, & 0.25, & z \\ -x, & 0.75, & -z \end{array}$$

Für beide Raumgruppen liegt in  $v = 0.5$  der Pattersonsynthese ein Harkerschnitt, d.h. auf diesem Schnitt liegen die Vektoren zwischen Atomen, die durch die obige Symmetriebeziehung miteinander verbunden sind. Die Zelle enthält sechs Jodatome, es sollten also neben dem Nullpunktsmaximum  $6 \cdot 5 = 30$  Jod-Jod Vektoren auftreten oder 15 Paare, die aus je zwei zueinander zentrosymmetrischen Vektoren bestehen (zu jedem Vektor  $J_m - J_n$  existiert ein Vektor  $J_n - J_m$ ).

Die größeren Maxima liegen alle auf den beiden Schnitten in  $v = 0.0$  und  $v = 0.5$  (dem Harkerschnitt). Das bedeutet, daß drei Jodatome in einer Ebene senkrecht zur y-Achse liegen und die restlichen drei in einer dazu um  $\Delta y = 0.5$  verschobenen Ebene. In  $v = 0.0$  sollen dann  $2 \cdot (3 \cdot 2) = 12$  J-J Maxima (außer dem Nullpunktsmaximum) auftreten und in  $v = 0.5$   $2 \cdot (3 \cdot 3) = 18$  J-J Maxima. Alle diese Maxima konnten gefunden werden. Einige Maxima fallen zusammen. Wenn man die Jodatome der beiden Anionen mit 1, 2, 3 und 1', 2', 3' bezeichnet, so kann man die Pattersonkarte (Abb. 1) folgendermaßen erklären:

In  $v = 0.0$  treten nur die Vektoren innerhalb eines Anions auf. Da beide Anionen gleich gebaut sind, tritt jeder Vektor doppelt auf. Das Maximum 1 besteht aus den Vektoren 12 und 23 bzw. 2'1' und 3'2', das Maximum 2 aus den Vektoren 13 und 3'1'. Das Maximum im Nullpunkt setzt sich aus den Vektoren jedes Atoms zu sich selbst zusammen. Die Intensität ist ungefähr gleich der Summe der Quadrate der Elektronenzahlen  $\sum Z^2$ . Bei Vernachlässigung der Leichtatome entspricht dieses Maximum sechs J-J Vektoren. Das Verhältnis der Intensitäten des Nullpunktspeaks zu den Maxima 1 und 2 sollte daher 6:4:2 sein, was auch ungefähr zutrifft.

Die Maxima in  $v = 0.5$  sind J-J Vektoren zwischen den beiden Anionen zuzuordnen. Es treten einfache Maxima auf (Vektoren zwischen gleichwertigen Atomen, die durch die Symmetrie der Raumgruppe miteinander verknüpft sind) und doppelte Maxima (Vektoren zwischen verschiedenen Atomen). Das Maximum 3 ist eine Überlagerung eines einfachen Vektors (2'2) und eines doppelten Vektors (3'1 und 1'3), das Maximum 4 entspricht

einem einfachen Vektor (33'), Maximum 5 entspricht den Vektoren 2'3 und 3'2, Maximum 6 dem Vektor 1'1 und Maximum 7 den Vektoren 1'2 und 2'1. Das Verhältnis der Maxima 3 bis 7 sollte dann 3:1:2:1:2 sein, was auch zutrifft.

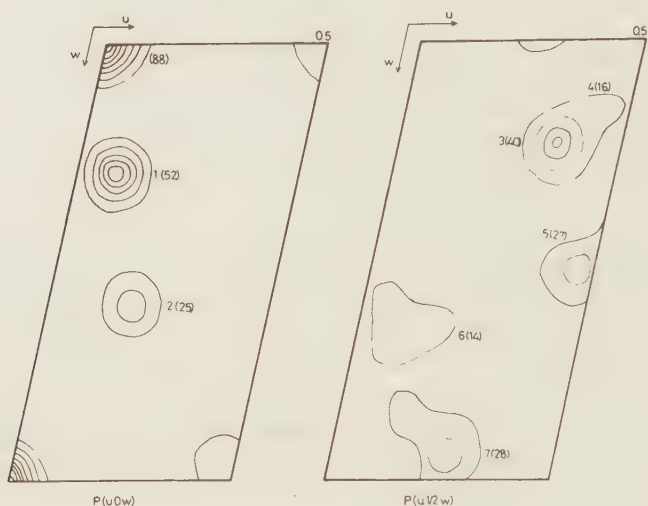


Abb. 1 Pattersonsynthese Schnitte in  $v=0.0$  und  $v=0.5$   
Die Zahlen in Klammern geben die relative Intensität eines Maximums an.

Aus den Maxima in  $v = 0.0$  ergibt sich die Struktur des Trijodidanions, aus den Maxima in  $v = 0.5$  die Anordnung der beiden Anionen zueinander. Es wurde nicht versucht, die übrigen Maxima J-N oder J-C Vektoren zuzuordnen.

Die erhaltenen Jodkoordinaten erfüllen die Bedingungen der Raumgruppe  $P2_1/m$ , wenn man die y-Koordinaten, die durch die Pattersonsynthese nicht festgelegt werden, gleich 0.25 und 0.75 setzt. Die drei Jodatome eines Anions liegen jeweils auf einer Spiegelebene in  $y = 0.25$  bzw.  $y = 0.75$  und die beiden Anionen sind durch ein Symmetriezentrum miteinander verknüpft. Die Koordinaten x und z (nicht y) und die isotropen Temperaturfaktoren wurden jetzt nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Dabei wurden nur die Reflexe, für

die  $\sin \Theta/\lambda$  größer als  $0.55 \text{ \AA}^{-1}$  war, berücksichtigt. Bei diesen  $\Theta$ -Werten sollte der Beitrag der leichten Atome nur noch eine geringe Rolle spielen, wie der Verlauf der Atomformfaktorkurven zeigt. Der R-Wert, der für das Ausgangsmodell 34.8 % betrug, sank dabei auf 27.4 %.

Mit diesen verfeinerten Koordinaten der Jodatome wurden nun Strukturfaktoren  $F_S$ , die als Eingabe für eine Differenzfouriersynthese dienten, berechnet. Wenn das angenommene Modell zentrosymmetrisch ist, treten als Phasenwinkel nur 0 und  $\pi$  auf und dies führt wieder zu einer zentrosymmetrischen Fourier- bzw. Differenzfouriersynthese. Ist die tatsächliche Struktur aber nicht zentrosymmetrisch (in diesem Fall  $P2_1$  und nicht  $P2_1/m$ ), so treten neben realen Elektronendichtemaxima noch Spiegelbilder dazu auf. Diese haben keine physikalische Bedeutung. Die Entscheidung, welches Maximum zu dem realen Satz und welches zu dem Spiegelbild gehört, kann schwierig sein. Liegen die leichten Atome in der Nähe der Spiegelebene, so überlappen sich die beiden Maxima und bilden ein Maximum, das senkrecht zur Spiegelebene auseinandergezogen ist <sup>14)</sup>.

Die Maxima der Differenzfouriersynthese wurden mit dem Programm PEKPIK bestimmt. Dabei zeigte sich, daß die Maxima innerhalb der erreichbaren Auflösung bei  $y = 0.25$  lagen. Die Abweichungen hiervon betrugen maximal  $0.002 \text{ \AA}$ . Die Maxima waren auch nicht in Richtung der b-Achse verzerrt. Deshalb wurden die y-Koordinaten gleich 0.25 gesetzt und es wurde weiterhin in der Raumgruppe  $P2_1/m$  gerechnet. Die y-Koordinaten wurden dabei natürlich konstant gehalten.

In der Differenzfouriersynthese wurden alle drei Stickstoff- und sechs Kohlenstoffatome gefunden. Der R-Wert für dieses Modell betrug 24.9 %, nach einer least-squares Verfeinerung der x- und z-Koordinaten, der isotropen Temperaturfaktoren und der Skalierungsfaktoren verbesserte er sich auf 17.4 %. Bis hierhin war der 1. Datensatz für die 0. und 1. Schicht verwendet worden. Jetzt wurde versucht, ob der 2. Satz zu einer Verbesserung des R-Werts führt. Eine Verfeinerung mit dem 2. Datensatz für die 0. und 1. Schicht und den Daten für die 2. bis 8. Schicht ergab einen R-Wert von 16.4 %. Außerdem fiel auf, daß die beobachteten Strukturfaktoren  $F_o$  be-

sonders stark betroffener Reflexe erheblich unter den berechneten Werten  $F_0$  lagen. Diese Differenzen waren für die entsprechenden Reflexe des 2. Datensatzes geringer. Dies könnte die obige Annahme von Extinktionseffekten (s.S. 8) unterstützen. Deshalb wurden die Rechnungen mit dem 2. Datensatz für die 0. und 1. Schicht und den Daten für die restlichen Schichten fortgesetzt.

Der Absorptionskoeffizient der Substanz für  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung liegt verhältnismäßig hoch ( $\mu = 66.6 \text{ cm}^{-1}$ ), der Kristall war aber nicht allzu groß und der Querschnitt wies nicht allzu große Wegdifferenzen auf. Zur Absorptionskorrektur wurde das Programm ABSCOR<sup>15)</sup> benutzt. Der Kristall wurde durch sechs Flächen beschrieben und in jeder Zellrichtung sechsfach unterteilt (216 Stützstellen). Der Transmissionskoeffizient schwankte zwischen 0.45 und 0.57. Die Einflüsse der Absorption sind also nicht sehr groß. Eine Verfeinerung dieser korrigierten Daten führte zu einem R-Wert von 14.8 %.

An diesem Punkt zeigte die Differenzfouriersynthese in der Nähe der Jodatome Maxima und Minima. Dies ist ein Zeichen dafür, daß die Jodatome stark anisotrope Schwingungen ausführen. Deshalb wurden die Temperaturfaktoren der Jodatome anisotrop verfeinert. Da sich die Jodatome auf speziellen Lagen befinden, müssen  $B_{12}$  und  $B_{23}$  gleich Null sein, so daß nur  $B_{11}$ ,  $B_{22}$ ,  $B_{33}$ ,  $B_{13}$ ,  $x$  und  $z$  für die Jodatome verfeinert wurden. Der R-Wert sank dabei auf 5.3 %.

$B_{22}$  und die Skalierungsfaktoren zwischen den einzelnen Schichten konnten wegen der starken Korrelation nicht gemeinsam verfeinert werden. Im nächsten Zyklus wurde deshalb  $B_{22}$  konstant gehalten, während die Skalierungsfaktoren verfeinert wurden. Dies erbrachte eine geringe Verbesserung des R-Werts um 0.2 %. Die Skalierungsfaktoren wichen im Verlauf der Verfeinerungen maximal um 2 % von den Ausgangswerten, die mit Hilfe des 2. Referenzreflexes berechnet worden waren, ab. An diesem Punkt wurde eine Gewichtung der Reflexe vorgenommen. Das Gewicht eines Reflexes ( $w$  in Gleichung (12)) wurde gleich  $m/\sigma_F^2$  gesetzt, um die Reflexe entsprechend ihrer Meßgenauigkeit zu berücksichtigen.  $\sigma_F$  ist der Fehler des beobachteten Strukturfaktors  $F_0$  und ergibt sich aus dem Fehl-

ler der Intensität  $\sigma_I$  (s. Gleichung (3) ).

$$\sigma_F = \frac{1}{2} \cdot k \cdot \frac{\sigma_I}{\sqrt{I \cdot LP}} \quad (19)$$

(m ist ein Proportionalitätsfaktor)

Die Verfeinerung mit Gewichtung führte nicht mehr zu großen Veränderungen: der konventionelle R-Wert blieb konstant, der gewichtete  $R_w$ -Faktor sank von 6.0 % auf 5.8 % und die Standardabweichungen der Atomabstände wurden etwas geringer. Weitere Versuche, das Strukturmodell den Meßwerten besser anzupassen, wie Berücksichtigung der anomalen Dispersion für Jod oder das Aussortieren einiger Reflexe, die besonders stark von den berechneten Strukturfaktoren abwichen, ergab kaum Verbesserungen. Der R-Wert schwankte dabei um 5.0 %. Eine Verfeinerung der y-Koordinaten ließ sich nicht durchführen. Eine Freigabe dieser Parameter bedeutet den Übergang von der zentrosymmetrischen zur nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe. Mit der least-squares Methode läßt sich aber keine Entscheidung zwischen diesen beiden Fällen treffen.<sup>16)</sup>

In der Fouriersynthese gibt es keine Anzeichen, wie zwei Maxima für ein Atom oder eine Dehnung der Maxima in Richtung der y-Achse, daß die Atome nicht auf der Spiegelebene liegen. Die Raumgruppe  $P2_1/m$  scheint also innerhalb der Genauigkeit der Strukturbestimmung die richtige zu sein.

Die endgültige Differenzfouriersynthese ( Abb. 2 ) zeigt noch mehrere Maxima, die aber alle kleiner als  $0.4 \text{ e}/\text{\AA}^3$  sind, und drei etwas größere Maxima (  $0.6 \text{ e}/\text{\AA}^3$  ), die in der Nähe von Kohlenstoffatomen liegen. Eines davon, an einem mittelständigen Kohlenstoffatom, kann als Wasserstoffatompeak erklärt werden. Die beiden anderen liegen an endständigen Kohlenstoffatomen, aber es ist nicht sehr wahrscheinlich, daß nur jeweils eines der drei Methylprotonen sichtbar sein sollte. Deshalb wurde auch kein Versuch unternommen, durch Einsetzen der Wasserstoffatome in die wahrscheinlichsten Lagen, das Modell zu verbessern.

Abbildung 3 zeigt die Fouriersynthese, die mit allen Reflexen berechnet wurde. Die Reflexe bei niedrigen  $\Theta$ -Werten, die aus apparativen Gründen nicht beobachtet werden konnten, wurden durch die berechneten Strukturfaktoren berücksich-

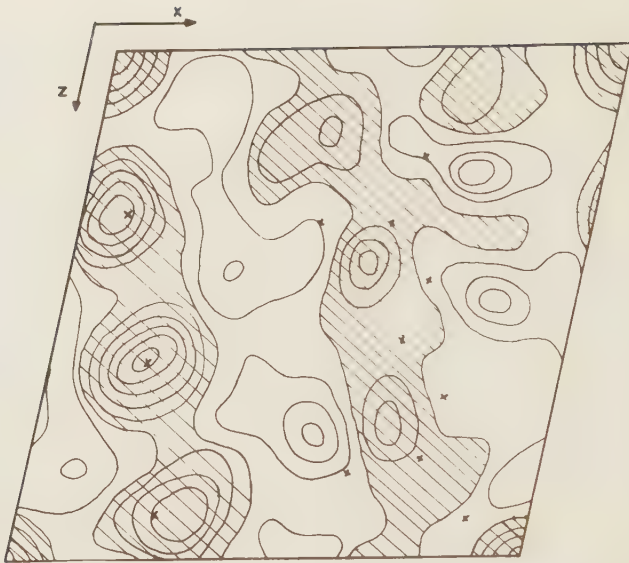


Abb.2 Differenzfouriersynthese Schnitt in  $y=0.25$ . Der Abstand zwischen den Linien beträgt  $0.2 \text{ e}/\text{\AA}^3$ . Negative Bereiche sind schraffiert gezeichnet.

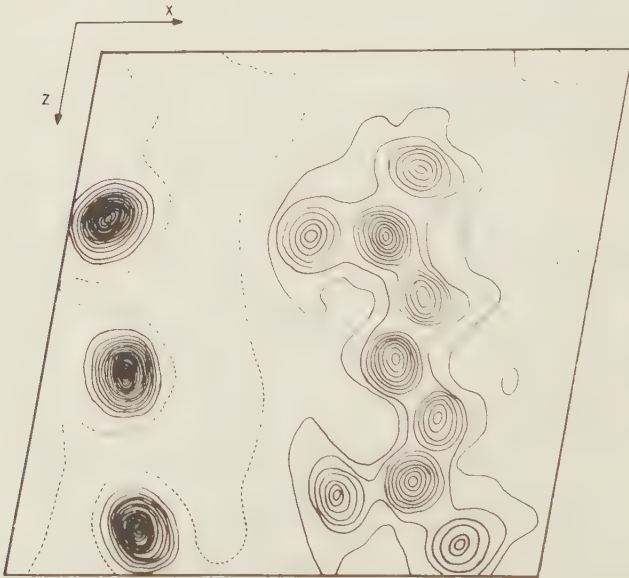


Abb.3 Fouriersynthese Schnitt in  $y=0.25$ . Der Abstand der Linien um die Jodatome beträgt 5, um die übrigen Atome  $1 \text{ e}/\text{\AA}^3$ . Die Nulllinie ist gestrichelt gezeichnet.

tigt. Man kann deutlich die Atome erkennen und auch zwischen Stickstoff- und Kohlenstoffatomen unterscheiden. Die endständigen Kohlenstoffatome haben sehr auseinandergezogene Maxima und dementsprechend auch hohe B-Werte. Dies dürfte zum Teil auf Methylprotonen zurückzuführen sein. Einige der starken Reflexe sind viel geringer als sie es nach dem endgültigen Modell sein sollten. Am ausgeprägtesten zeigt sich dies am stärksten Reflex 020 ( $F_o = 210$ ,  $F_c = 326$ ). Bei der Verfeinerung wurde er deshalb nicht berücksichtigt. 50 Reflexe, die als nicht beobachtet eingestuft worden waren, hatten berechnete Intensitäten, die größer als die eingesetzten Werte waren, aber nur einer dieser Reflexe hatte einen berechneten Wert, der doppelt so groß war. Als beobachtete Intensität wurde  $\sigma_I$  (s.S.9) eingesetzt. Eine Tabelle der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren befindet sich am Schluß der Arbeit. Die endgültigen Parameter der Atome sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1      Parameter der Atome

| Atom | x       | y    | z       | B11<br>bzw.B | B22  | B33  | B12 | B13  | B23 |
|------|---------|------|---------|--------------|------|------|-----|------|-----|
| J1   | 0.08599 | 0.25 | 0.32320 | 5.53         | 6.56 | 7.95 | 0.0 | 0.11 | 0.0 |
| J2   | 0.17951 | 0.25 | 0.61626 | 4.10         | 4.54 | 8.27 | 0.0 | 1.95 | 0.0 |
| J3   | 0.27063 | 0.25 | 0.91828 | 6.76         | 6.44 | 7.61 | 0.0 | 2.90 | 0.0 |
| N1   | 0.61140 | 0.25 | 0.36163 | 4.65         |      |      |     |      |     |
| N2   | 0.67481 | 0.25 | 0.59309 | 4.29         |      |      |     |      |     |
| N3   | 0.76392 | 0.25 | 0.82412 | 4.73         |      |      |     |      |     |
| C1   | 0.64951 | 0.25 | 0.22785 | 5.96         |      |      |     |      |     |
| C2   | 0.46576 | 0.25 | 0.35547 | 6.43         |      |      |     |      |     |
| C3   | 0.70883 | 0.25 | 0.47495 | 4.58         |      |      |     |      |     |
| C4   | 0.78386 | 0.25 | 0.70092 | 4.60         |      |      |     |      |     |
| C5   | 0.62460 | 0.25 | 0.85072 | 5.43         |      |      |     |      |     |
| C6   | 0.87947 | 0.25 | 0.94616 | 6.63         |      |      |     |      |     |

Die Bezeichnungen beziehen sich auf Abbildung 5.

## 2.3. Strukturmodell

### 2.3.1. Beschreibung des Modells

Abbildung 4 zeigt eine Projektion der Struktur in Richtung der b-Achse.

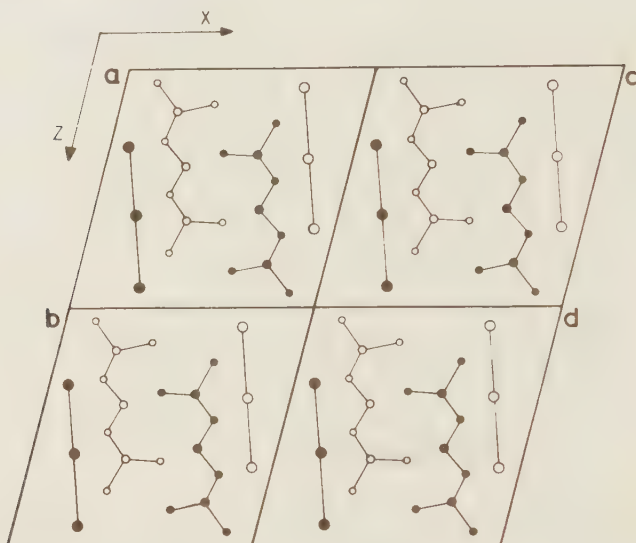


Abb. 4 Projektion der Struktur in y-Richtung  
Ausgefüllte Kreise stellen Moleküle in  $y=0.25$ ,  
leere in  $y=0.75$  dar.

Es treten isolierte Anionen und Kationen auf. Sie sind planar gebaut und auf Ebenen in  $y=0.25$  und  $y=0.75$  angeordnet. Die Anionen und Kationen liegen fast parallel zueinander und stehen senkrecht zur a-Achse. Diese Schar paralleler Ionen (abwechselnd  $J_3^-$  und  $C_6H_{14}N_3^+$ ) wird durch elektrostatische Kräfte zwischen den negativen, endständigen Jodatomen und den positiv geladenen Enden der Kationen zusammengehalten. Die Abstände liegen im Bereich der Van der Waalschen Abstände bis auf einige Abstände zwischen den Kohlenstoffatomen der Methylgruppen und den Jodatomen, die zwischen 3.76 und 4.03 Å betragen (Van der Waals Radien für Jod 2.15, für Methylgruppen 2.0 Å<sup>17</sup>). Bei den kürzeren Abständen (J3-C5 3.81 Å, J1-C2 3.76 Å) bildet das Jodatome mit dem Koh-

lenstoff- und dem dazugehörigen Stickstoffatom einen Winkel von annähernd  $180^\circ$ , so daß das Jodatome in der Mulde der Methylprotonen liegt und durch elektrostatische Kräfte zwischen dem negativ geladenen Jodatome und dem positiv geladenen Stickstoffatom gehalten wird. Die Verkürzung des Abstands gegenüber der Summe der Van der Waals Radien ist dann verständlich.

In der Richtung der c-Achse legen sich die Anionen nicht direkt an das Ende der Kationen, wie man vielleicht erwarten konnte, sondern sie sind in x-Richtung versetzt. Dies beruht wahrscheinlich darauf, daß die Methylgruppen die elektrostatisch günstigste Lage verhindern. In der y-Richtung liegen die Ionen der darauffolgenden Schicht zwischen den Ionen der ersten Schicht, so daß eine gute Ausfüllung des Raumes erreicht wird. Außer den bereits erwähnten Abständen zwischen Jodatomen und Methylgruppen treten nur noch zwei Abstände unter  $4.0 \text{ \AA}$  zwischen Jod- und Kohlenstoffatomen verschiedener Schichten auf. Die Jod-Jod Abstände zwischen verschiedenen Anionen sind alle größer als  $4.5 \text{ \AA}$ . Es existieren keine engeren Kontakte zwischen Jod und Stickstoff. Dies ist erklärlich, da Jod und Stickstoff nur vollbesetzte, bindende Orbitale haben. Die Bildung einer Dreizentrenbindung zwischen  $J_2$  und N wie bei Jod-Amin Komplexen ist nicht möglich, bzw. die Bildung des Trijodids erfolgt bevorzugt.

Die Winkel und Bindungsabstände innerhalb der Ionen und die Abstände zwischen Atomen verschiedener Ionen bis zu  $4.0 \text{ \AA}$  sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die Bezeichnung erfolgt nach Abbildung 5. Bei Abständen zwischen Atomen verschiedener Zellen werden die Zellen mit a, b, c und d wie in Abbildung 4 bezeichnet. Atome, die durch die zweizählige Schraubenachse mit der asymmetrischen Einheit verbunden sind, werden mit ' gekennzeichnet. Die angegebenen Standardabweichungen sind mit dem Programm BONDIA berechnet. Die Fehler dürften etwas zu klein sein.

Das Trijodidanion ist fast linear gebaut, der Winkel beträgt  $179.0^\circ$ . Die beiden Abstände  $J1-J2$   $2.886 \text{ \AA}$  und  $J2-J3$   $2.972 \text{ \AA}$  unterscheiden sich so sehr, daß dies nicht auf Meßfehlern oder anderen Ungenauigkeiten beruhen kann. Beim Kation treten zwei verschiedene C-N Abstände auf. Innerhalb der Kette liegen die Abstände zwischen  $1.31$  und  $1.34 \text{ \AA}$ , wobei die bei-

den mittleren geringfügig länger sind als die äußeren. Diese Werte liegen im Bereich von Eineinhalbfachbindungen. Die Abstände zu den Kohlenstoffatomen der Methylgruppen betragen 1.46 bis 1.50 Å, was man auch für Amine findet <sup>18)</sup>.

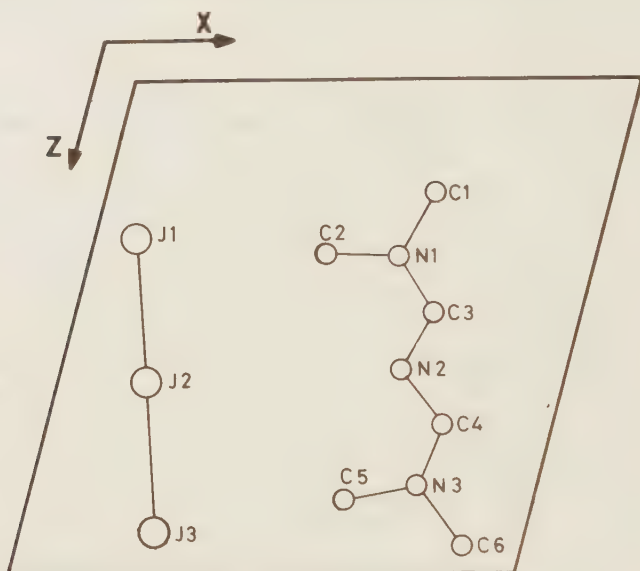


Abb. 5 Struktur der beiden Ionen

Tabelle 2

Abstände innerhalb der Ionen

| Atom 1 | Atom 2 | Abstand(Å) | Fehler(Å) |
|--------|--------|------------|-----------|
| J1     | J2     | 2.886      | 0.001     |
| J2     | J3     | 2.972      | 0.001     |
| N1     | C1     | 1.504      | 0.014     |
| N1     | C2     | 1.456      | 0.014     |
| N1     | C3     | 1.309      | 0.010     |
| N2     | C3     | 1.331      | 0.012     |
| N2     | C4     | 1.340      | 0.010     |
| N3     | C4     | 1.319      | 0.013     |
| N3     | C5     | 1.499      | 0.013     |
| N3     | C6     | 1.469      | 0.012     |

### Winkel innerhalb der Ionen

| Atom 1 | Atom 2 | Atom 3 | Winkel | Fehler |
|--------|--------|--------|--------|--------|
| J1     | J2     | J3     | 179.0° | 0.6°   |
| C1     | N1     | C2     | 116.8° | 0.7°   |
| C1     | N1     | C3     | 119.1° | 0.8°   |
| C2     | N1     | C3     | 124.1° | 0.8°   |
| N1     | C3     | N2     | 119.0° | 0.8°   |
| C3     | N2     | C4     | 113.0° | 0.8°   |
| N2     | C4     | N3     | 119.0° | 0.8°   |
| C4     | N3     | C5     | 123.4° | 0.7°   |
| C4     | N3     | C6     | 121.4° | 0.9°   |
| C5     | N3     | C6     | 115.2° | 0.8°   |

### Sonstige Abstände unter 4.0 Å

| Atom 1 | Atom 2 | Abstand(Å) | Fehler(Å) |
|--------|--------|------------|-----------|
| C5(a)  | J3(a)  | 3.808      | 0.011     |
| C2(a)  | J1(a)  | 3.763      | 0.011     |
| C6(a)  | J1(d)  | 3.866      | 0.011     |
| C4(a)  | J1'(a) | 3.824      | 0.004     |
| C3(a)  | J2'(a) | 3.916      | 0.004     |

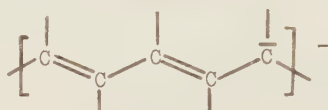
### 2.3.2. Die Struktur des Kations

Das Kation besteht aus einem konjugierten Doppelbindungssystem aus Kohlenstoff- und Stickstoffatomen. Die qualitativen Voraussagen für ein solches System sind, daß es eben gebaut ist und die Bindungswinkel 120° betragen. Die Verfeinerung in der Raumgruppe  $P2_1/m$  erfordert in diesem Fall, daß die Atome auf der Spiegelebene in  $y=0.25$  bzw.  $y=0.75$  liegen. Bei der Strukturermittlung ergaben sich keine Anzeichen dafür, daß dies nicht der Fall war. Die Winkel haben Werte zwischen 113° und 124°. Es treten zwar Abweichungen von 120° auf, doch muß man beachten, daß es sich hier nicht um ein isoliertes, freies Kation handelt, sondern daß hier die Einflüsse der anderen Atome (elektrostatische Kräfte, Packungseffekte) eine Rolle spielen und eine Verzerrung bewirken können.

Das Grundgerüst des  $\pi$ -Elektronensystems besteht aus fünf Zentren und sechs Elektronen.



Die entsprechende, reine Kohlenstoffverbindung ist das Pentadienylianion.



$\pi$ -Systeme aus Kohlenstoffatome lassen sich mit dem HMO-Modell berechnen <sup>21)</sup>. Hierbei wird das Coulombintegral für alle Kohlenstoffatome gleich  $\alpha$  gesetzt, das Wechselwirkungsintegral zwischen direkt benachbarten Atomen gleich  $\beta$ . Andere Wechselwirkungen werden nicht berücksichtigt. Dieses Modell läßt sich auch auf Heterosysteme anwenden. In diesem Fall ändern sich die Werte für das Coulombintegral und für das Wechselwirkungsintegral. Man berücksichtigt dies durch die Einführung von Heteroparametern. Das Coulombintegral für ein Heteroatom X erhält dann den Wert

$$\alpha_X = \alpha + h_X \cdot \beta$$

und für die Bindung eines Kohlenstoffatoms mit einem Heteroatom X

$$\beta_X = k_{XC} \cdot \beta$$

Die Art der Bindungen, die das Heteroatom außerden betätigt, beeinflusst den Wert der Parameter  $h_X$  und  $k_{XC}$ . Für Stickstoff lassen sich drei verschiedene Typen unterscheiden.

- a) Der Stickstoff betätigt zwei  $\sigma$ -Bindungen. Das dritte Orbital ist mit einem Elektron besetzt und ist an der  $\pi$ -Bindung beteiligt und das vierte ist voll besetzt und steht senkrecht zur  $\pi$ -Bindung. Beispiel: Pyridin  $\text{>C}=\text{N}-$
- b) Der Stickstoff bildet drei  $\sigma$ -Bindungen. Das vierte, dazu senkrechte Orbital ist mit zwei Elektronen besetzt und bildet die  $\pi$ -Bindung. Beispiel: Pyrrol, Anilin  $\text{>C}=\text{N}<$
- c) Die Zahl und Art der Bindungen ist wie im Fall b. Das Or-

bital, das an der  $\pi$ -Bindung beteiligt ist, ist aber nur mit einem Elektron besetzt. Beispiel: N-Methylpyridin  $>\text{C}=\overset{+}{\text{N}}<$   
Für die Rechnungen wurden zwei verschiedene Sätze von Heteroparametern verwendet. Der eine Satz stammt von Streitwieser<sup>19)</sup> und beruht auf einer Mittelung verschiedener Literaturwerte, der zweite Satz von Häfeler<sup>20)</sup> wurde so ermittelt, daß die damit berechneten Bindungsordnungen einen guten Zusammenhang mit den gefundenen Bindungsabständen ergaben. (Im folgenden werden die beiden Sätze mit Str. und Häf. bezeichnet)

| Bindungsart                        | Str.           |                 | Häf.           |                 |
|------------------------------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|
|                                    | $h_{\text{N}}$ | $k_{\text{NC}}$ | $h_{\text{N}}$ | $k_{\text{NC}}$ |
| $-\overset{+}{\text{N}}=\text{C}<$ | 0.5            | 1.0             | 0.8            | 1.1             |
| $>\overset{+}{\text{N}}-\text{C}<$ | 1.5            | 0.8             | 1.5            | 1.0             |
| $>\overset{+}{\text{N}}=\text{C}<$ | 2.0            | 1.0             | 2.0            | 1.1             |

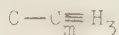
Die beiden äußeren Stickstoffatome sind gleichwertig, die beiden Grenzfälle für die endständigen Stickstoffatome entsprechen den Fällen b und c. Als Parameter für diese beiden Atome wurden daher folgende, gemittelte Werte gewählt:

$h_{\text{N}} = 1.75$   $k_{\text{NC}} = 0.9$  bzw.  $1.05$ . Das mittlere Stickstoffatom erhielt die Werte für den Fall a.

Der Einfluß der Methylgruppen kann auf zweierlei Art berücksichtigt werden:

I) Man betrachtet nur den positiven Induktionseffekt der Methylgruppen, der die Elektronendichte am Stickstoff erhöht, und verändert den Heteroparameter  $h_{\text{N}}$  um  $-0.2$  bis  $-0.3$ .

II) Man nimmt an, daß das  $\pi$ -System sich auch über die Methylgruppen erstreckt (Hyperkonjugation) und führt für das Kohlenstoffatom und die Wasserstoffatome der Methylgruppe Heteroparameter ein. Für eine Methylgruppe ergibt sich folgendes Bild:



$$h_{\text{C}_{\text{m}}} = 0 \quad k_{\text{CC}_{\text{m}}} = 0.8 \quad h_{\text{H}_3} = -0.5 \quad k_{\text{C}_{\text{m}}\text{H}_3} = 3.0 \quad (21)$$

Die drei Wasserstoffatome werden als ein fiktives Atom betrachtet.

Für die verschiedenen Rechnungen erhielt man folgende Ergebnisse:

| Modell           | Parameter | Ladungsdichten |       |       | Bindungsordnungen |       |
|------------------|-----------|----------------|-------|-------|-------------------|-------|
|                  |           | 1              | 2     | 3     | 12                | 23    |
| Induktives Mod.  | Str.      | 1.659          | 0.670 | 1.346 | 0.659             | 0.624 |
|                  | Häf.      | 1.607          | 0.674 | 1.439 | 0.709             | 0.586 |
| Hyperkonjugation | Str.      | 1.731          | 0.592 | 1.305 | 0.555             | 0.643 |
|                  | Häf.      | 1.686          | 0.594 | 1.398 | 0.609             | 0.612 |

Das Kation ist symmetrisch. Daher genügt es, die Ladungsdichten für die Zentren 1, 2 und 3 und die Bindungsordnungen der Bindungen 12 und 23 anzugeben. Die Ladungsdichten auf den Kohlenstoffatomen und Wasserstoffatomen der Methylgruppen betragen 1.074 bzw. 0.937. Alle drei Wasserstoffatome einer Gruppe zusammen haben also die positive Ladung (1-0.937). Die Berechnungen zeigen übereinstimmend, daß die positive Ladung über die Zentren 1, 2, 4 und 5 verteilt ist und daß das mittlere Stickstoffatom negativ geladen ist. Die Werte für die Ladungen auf den einzelnen Atomen variieren aber sehr zwischen verschiedenen Rechnungen.

#### Ladungen auf den verschiedenen Zentren

| Zentrum | Induktives Modell |        | Hyperkonjug.-Modell |        |
|---------|-------------------|--------|---------------------|--------|
|         | Str.              | Häf.   | Str.                | Häf.   |
| 1 (5)   | +0.341            | +0.393 | +0.269              | +0.314 |
| 2 (4)   | +0.330            | +0.326 | +0.408              | +0.406 |
| 3       | -0.346            | -0.439 | -0.304              | -0.396 |

Auch die Bindungsordnungen für die C-N Bindungen unterscheiden sich für die verschiedenen Modellberechnungen. Nach dem induktiven Modell sollten die beiden äußeren Bindungen stärker sein als die beiden mittleren. Berechnet man nun mit der Gleichung  $R_{\mu\nu} = 1.474 - 0.225 \cdot P_{\mu\nu}$  ( $R_{\mu\nu}$  ist der Abstand,  $P_{\mu\nu}$  ist die Bindungsordnung zwischen den Zentren  $\mu$  und  $\nu$ ), die von Häfelinger auf Grund seiner Parameter dann aufgestellt wurde, die Abstände, so erhält man eine gute Übereinstimmung.

| Bindung | Bind.Ordnung | berech.Abstand(Å) | gef.Abstand(Å) |       |
|---------|--------------|-------------------|----------------|-------|
| 12      | 0.709        | 1.315             | 1.309          | 1.319 |
| 23      | 0.586        | 1.342             | 1.331          | 1.340 |

Nach dem Hyperkonjugationsmodell haben die beiden Bindungen ungefähr gleiche Bindungsordnungen. Die äußere Bindung sollte sogar geringfügig schwächer sein, was den experimentellen Daten widerspricht.

Die Fehler der gefundenen Abstände sind sehr groß (0.01 Å). Innerhalb dieser Genauigkeit stimmt das Ergebnis aller Rechnungen mit den gefundenen Werten überein. Auf Grund dieser Fehler läßt sich also keine endgültige Aussage über die Zuverlässigkeit der Modelle treffen.

Ein Vergleich mit anderen C-N Bindungen zeigt, daß sich die gefundenen Werte gut einordnen lassen. C-N Abstände betragen in zyklischen, konjugierten Verbindungen 1.339 Å, in Verbindungen mit dreibindigem Stickstoff wie  $R_2N$  1.472 Å und in Ammoniumverbindungen wie  $R_4N^+$  1.479 Å<sup>18)</sup>. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus verschiedenen Strukturen und als Fehler wird  $\pm 0.005$  Å angegeben.

Bei der Anwendung des HMO-Modells wurden einige Vereinfachungen getroffen. Das Coulombintegral für die beiden Kohlenstoffatome wurde gleich  $\alpha$  gesetzt. Wieweit das noch für ein Kohlenstoffatom mit der Ladung +0.3 bis +0.4 zutrifft, ist fraglich. Die Auswahl der Parameter ist natürlich bis zu einem gewissen Grade willkürlich und die Anwendbarkeit des Hyperkonjugationsmodells in diesem Fall dürfte auch nicht ganz gerechtfertigt sein. Außerdem gelten alle Berechnungen nur für ein freies Molekül. Kristallstrukturen sind deshalb nur näherungsweise mit diesen Berechnungen zu vergleichen. Man könnte jetzt natürlich versuchen, all diese Fehlerquellen auszuschalten, aber einerseits würde dies zu einer umständlichen Rechnung mit noch mehr Parametern führen, andererseits hat sich gezeigt, daß solche Modifizierungen des HMO-Modells kaum Verbesserungen bringen, während die Zuverlässigkeit durch die erhöhte Anzahl nur ungenau bestimmbarer Parameter geringer wird.

### 2.3.3. Struktur des Anions

#### 2.3.3.1. Modelle der Bindungsverhältnisse in Trijodiden

Zur Beschreibung der Bindungen in Trijodiden bzw. Polyhalogeniden wurden verschiedene Modelle entwickelt. Van Arkel und de Boer <sup>22)</sup> nahmen Ion-Dipol Wechselwirkungen zwischen einem negativ geladenen Halogenidion und einem neutralen Halogenmolekül an. Kimball <sup>23)</sup> schlug eine Hybridisierung der Jodatome unter Berücksichtigung der d-Orbitale vor. Cornwell und Yamasaki <sup>24)</sup> zeigten durch Kernquadrupolmessungen, daß die Bindungen keinen hohen d-Anteil haben sollten. Stattdessen wurde zuerst von Pimentel <sup>26)</sup> und Hach und Rundle <sup>27)</sup> eine Bindung für Trijodide, die nur die 5p-Orbitale in Richtung der Molekülachse verwendet, vorgeschlagen. Dies führt zu einer 3-Zentren-4-Elektronen Bindung (3z,4e). Dies Modell wurde von Havinga und Wiebenga <sup>25, 28)</sup> auf alle Interhalogenverbindungen ausgedehnt und es zeigte sich, daß damit die Eigenschaften dieser Verbindungsklasse wie z.B. Abstände und Bindungswinkel weitgehend zu erklären sind.

Da nur 5p-Orbitale die Bindungen bilden, müssen die Bindungswinkel 90° bzw. 180° betragen. Dies wurde auch mit kleinen Abweichungen bei allen bekannten Strukturen gefunden. Mit einfachen MO-Rechnungen läßt sich die energiegünstigste Form berechnen. Für die Trijodidanionen ergibt sich so ein lineares Ion. Es bilden sich drei Molekülorbitale, ein bindendes, ein nichtbindendes und ein antibindendes, von denen die beiden ersteren mit vier Elektronen besetzt sind. Die Ladung ist auf die beiden äußeren Jodatome verteilt und das Trijodidanion ist zentrosymmetrisch gebaut. Die Jod-Jod Bindung ist schwächer als im Jodmolekül.

Diese Voraussagen treffen im allgemeinen zu. Die beobachteten J-J Abstände sind größer als in J<sub>2</sub>, und der Winkel beträgt 180°. Die bekannten Strukturen von Trijodiden zeigen aber auch Abweichungen. Neben Unterschieden im Bindungswinkel (bis zu 4°) wurden unterschiedliche Abstände innerhalb des Anions beobachtet.

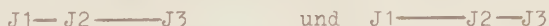
|           |                      |                                    |
|-----------|----------------------|------------------------------------|
| linear    | $R_{12}=R_{23}$      | $(C_2H_5)_4NJ_3$ (I) <sup>6)</sup> |
| gewinkelt | $R_{12}=R_{23}$      | $(C_6H_5)_4AsJ_3$ <sup>29)</sup>   |
| gewinkelt | $R_{12} \neq R_{23}$ | $CsJ_3$ <sup>30)</sup>             |

Außerdem existieren noch eine Reihe weiterer Röntgenstrukturuntersuchungen, in denen Trijodidanionen bzw. noch größere Anionen wie  $J_8^{2-}$ ,  $J_5^-$ ,  $J_7^-$  auftreten.

Der Einfluß der Kationen auf die Struktur des Anions  $J_3^-$  war lange Zeit eine Streitfrage. Hach und Rundle <sup>27)</sup> versuchten schon 1951 die Einflüsse des Kations auf die Form des Anions abzuschätzen, indem sie zwei Konkurrenzreaktionen annahmen:

- a) Die Bindung des Jods mit dem Jodidanion  $J_2 + J^- \rightarrow J_3^-$
- b) Die Coulombkräfte zwischen dem Kation und dem Jodidanion  $Me^+ J^-$

Im Fall b) bildet sich eine Ionenbindung zwischen dem  $J^-$  und dem Kation, und die Bildung eines Trijodids wird verhindert. Dies tritt dann ein, wenn die Coulombkräfte sehr groß sind, wie bei kleinen oder höher geladenen Kationen. Trijodide mit kleinen oder mehrfach geladenen (außer bei sehr großen) Kationen sind auch nicht darzustellen. Im Grenzfall a) bildet sich ein zentrosymmetrisches Trijodid. Dann müssen aber die Coulombkräfte zwischen dem Kation und dem Jodidanion vernachlässigbar klein sein. Ist dies nicht der Fall, entstehen verzerrte Trijodide mit unterschiedlichen Bindungsabständen. Slater <sup>31)</sup> und Mooney Slater <sup>29)</sup> entwickelten eine andere Theorie. Sie übertrugen Berechnungen für das  $H_3$ -Molekül auf das Trijodid  $J_3^-$ . Danach gibt es für einen bestimmten Gesamt- abstand  $J1-J3$  zwei energetisch günstige Lage für  $J2$ :



Je größer der Gesamt- abstand  $J1-J3$  wird, desto stärker unterscheiden sich die beiden Bindungsabstände. Dies führt im Grenzfall zu einem isolierten  $J_2$  und einem  $J^-$ . Der andere Grenzfall tritt ein, wenn der Gesamt- abstand ein Minimum erreicht. Die beiden Bindungsabstände sind dann gleich groß. Slater und Mooney Slater vertraten die Auffassung, daß das Trijodidanion eigentlich azentrisch gebaut ist. Der Grad der Ungleichheit hänge vom Gesamt- abstand ab. Im Falle sehr großer Kationen könnten diese die Struktur weitgehend bestimmen und auf die Länge des Anions einen 'Druck' ausüben, so daß der Gesamt- abstand geringer würde und im Grenzfall ein zentrosymmetrisches Trijodidanion gebildet würde. Die zum Zeitpunkt der Formulierung dieser Theorie bekannten

Strukturen stützen diese Theorie. Es läßt sich für diese Strukturen ein Zusammenhang zwischen Gesamtlänge des Anions und Ungleichheit der beiden Bindungen aufstellen. Besonders die Struktur des  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsJ}_3$  <sup>29)</sup> war eine gute Bestätigung der Theorie. Das Trijodidanion ist kürzer als alle anderen bekannten und die beiden Bindungsabstände sind gleich. Der Grund dafür sollte die Größe des Kations <sup>sein</sup> sein. Eine analoge Beziehung stellten Breneman und Willet <sup>32)</sup> mit den Ergebnissen von drei Strukturbestimmungen für das Tribromidanion  $\text{Br}_3^-$  auf. Rundle <sup>33)</sup> erschien es unwahrscheinlich, daß der 'Druck' des Kations  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+$  eine Zusammenpressung des Anions bewirken sollte. Stattdessen verwies er darauf, daß sich der beobachtete Zusammenhang zwischen Gesamtlänge, Ungleichheit der Bindungen und Größe des Kations auch mit seiner Theorie, daß die Größe der Kationen und die damit verbundene elektrostatische Wirkung die Form des Anions beeinflusst, deuten läßt. Die verschiedenen Bindungslängen in  $\text{CsJ}_3$  erklärte Havinga <sup>25)</sup> durch die unterschiedliche Umgebung der endständigen Jodatome. Das endständige Jodatome der längeren Bindung ist bedeutend enger von Kationen umgeben als das andere, so daß es mehr dem Jodidion als dem Jodmolekül entspricht. Brown und Nunn <sup>7)</sup> haben diese halbquantitative Betrachtung durch eine Berechnung des Kristallfeldes für  $\text{CsJ}_3$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsJ}_3$  ersetzt und dies in einer VESCF-MO (Varying-Electronegativity-Self-Consistent-Field-Molecular-Orbital) Rechnung berücksichtigt. Es zeigte sich, daß die Potentiale auf den Jodatomen, hervorgerufen von den anderen umgebenden Ionen, verschieden groß sind und eine Änderung der Ladungsdichten und Bindungsordnungen verursachen. Es ergab sich ein Zusammenhang zwischen der berechneten Bindungsordnung und dem Abstand (diese Beziehung stützt sich aber nur auf die drei Werte für  $\text{CsJ}_3$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsJ}_3$ ). Außerdem wurden für verschiedene, vorgegebene Gesamtbindungsabstände J1-J3 die energetisch günstigsten Strukturen berechnet. Danach sollen für jede Gesamtbindungsabstände zwei Lagen für das mittlere Atom existieren. Bei Verkleinerung des Gesamtbindungsabstands verringert sich die Differenz zwischen den beiden Lagen und im Grenzfall fallen sie zusammen. Der Gesamtbindungsabstand erreicht dann ein Minimum, wie es auch die

Theorie von Slater <sup>31)</sup> fordert. Das Kristallfeld kann eine zusätzliche Verzerrung des Anions bewirken, die Ungleichheit der Bindungen aber bleibt bestehen.

An Hand neuer Daten konnten Migchelsen und Vos <sup>6,6a)</sup> jedoch zeigen, daß der Zusammenhang zwischen Gesamtabstand, Ungleichheit der Bindungen und Größe der Kationen nicht besteht, da die von ihnen untersuchte Substanz  $(C_2H_5)_4Nj_3$  in zwei Modifikationen auftritt. Beide enthalten je zwei unabhängige Anionen, die in der Modifikation I zentrosymmetrisch und in der Modifikation II azentrisch gebaut sind. Die Gesamtlänge zeigt keine großen Unterschiede. Schließt man Anionen wie  $J_5^-$ ,  $J_7^-$  und  $J_9^{2-}$  aus, so schwanken die Gesamtabstände zwischen 5.82 und 5.886 Å (die in letzter Zeit veröffentlichte Struktur des  $NH_4J_3$  ergibt 5.91 Å) <sup>34)</sup>. Diese Werte widerlegen den Zusammenhalt zwischen Gesamtlänge, Ungleichheit der Bindungen und Größe des Kations von Mooney Slater <sup>29)</sup>, und auch die Interpretation Rundles <sup>33)</sup> läßt sich nicht halten, obwohl sein Modell auf den gleichen Ursachen beruht, die auch Migchelsen und Vos zur Erklärung heranziehen. Die Größe der Kationen steht ja in einer Beziehung zu den elektrostatischen Kräften und allein diese Wirkung der Kationen benutzte Rundle zur Begründung seines Modells.

Migchelsen <sup>6)</sup> verwendete verschiedene Methoden zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse. Die größte Näherung ergab eine einfache HMO-Berechnung, da hier alle Coulomb- und Wechselwirkungsintegrale gleich gesetzt werden. Bei der SCH-MO Methode (Self Consistent Hückel) werden die Unterschiede zwischen den drei Jodatomen berücksichtigt. Coulomb- und Wechselwirkungsintegrale werden mit den Ladungsdichten und Bindungsordnungen des letzten Zyklus berechnet und dann als Eingabe für den nächsten Zyklus verwendet. Dieses Verfahren wird bis zur Selbst-Konsistenz wiederholt. In einem weiteren Schritt werden auch elektrostatische Kräfte innerhalb des Anions berücksichtigt (erweiterte SCH-MO Methode). Außerdem wandte Migchelsen die PPP-Methode und ein modifiziertes VESCF-MO Verfahren auf ein freies Trijodid an. Die Ergebnisse unterscheiden sich kaum in der Größe der Ladungsdichten und Bindungsordnungen. Bei allen ergibt sich ein zentrosymmetrisches Anion, bei dem der größte Teil der negativen

Ladung gleichmäßig auf die beiden endständigen Jodatome verteilt ist. Die Unterschiede der Bindungslängen, die in den Strukturen auftreten, sollten dann nur eine Folge des Kristallfeldes sein. Um dies zu berücksichtigen, berechnete Mighelsen das Potential auf den drei Atomen, das durch die anderen Ionen des Kristalls erzeugt wird. Der negative Wert wurde in das Matrixelement mit einbezogen. Damit wurden dann mit Hilfe der letzten drei Methoden (erweiterte SCH-MO, PPP, VESCF-MO) die Bindungsordnungen und Ladungsdichten für  $\text{CsJ}_3$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}_3$  (I und II) und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsJ}_3$  berechnet. Für alle drei Methoden ließ sich ein befriedigender Zusammenhang zwischen Bindungsordnung und Bindungsabstand aufstellen. Für zentrosymmetrische Anionen ergab sich auch das gleiche Potential auf den beiden endständigen Jodatomen. Bei azentrischen Anionen ist das Potential auf dem endständigen Jodatome, das die längere Bindung bildet, positiver als das auf dem anderen endständigen. Das höhere Potential auf dem Atom ist der Grund für eine größere negative Ladung auf diesem Atom. Nach den Berechnungen ist hier die Ladungsdichte auch höher. Verwendet man die einfache, qualitative Beschreibung Rundles<sup>33)</sup>, so entspricht das Jodatome mit dem positiveren Potential und der negativeren Ladung dem Jodidion  $\text{J}^-$ , das teilweise mit dem Kation eine Ionenbindung eingeht, während die beiden übrigen Jodatome mit dem Jodmolekül zu vergleichen sind. Es ist unbestritten, daß die elektrostatischen Kräfte im Kristall eine große Rolle spielen und daß es nicht möglich ist, aus der Kristallstruktur auf die Form des freien Trijodidanions zu schließen. Brown und Nunn<sup>7)</sup> vertreten die Meinung, daß das Trijodidanion immer azentrisch ist, während Mighelsen und Vos<sup>6)</sup> im freien Zustand ein zentrosymmetrisches Anion, das durch die elektrostatischen Kräfte im Kristall verzerrt werden kann, für wahrscheinlich halten. Ein freies Anion existiert wohl kaum. Das Trijodidanion in Lösung läßt sich schlecht daraufhin untersuchen. Folglich ist man auf Kristallstrukturen angewiesen. Das Auftreten symmetrischer Anionen in  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsJ}_3$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}_3$  (I) widerspricht eigentlich der Theorie Browns und Nuns. Sie erklären diese Unstimmigkeit damit, daß die Energieschwelle zwischen den beiden möglichen Lagen des mittleren Jodatoms so

gering ist, daß es zu einer schnellen Oszillation des mittleren Jodatoms kommt oder daß beide Formen statistisch verteilt sind. Dies würde in beiden Fällen in der Röntgenstrukturanalyse ein zentrosymmetrisches Anion ergeben, doch sollte der Temperaturfaktor in dieser Richtung verhältnismäßig groß sein. Bei zwei zentrosymmetrischen  $J_3^-$ -Strukturen, von  $(C_5H_5)_2FeJ_3$  <sup>35)</sup> und von  $KJ \cdot KJ_3 \cdot 6(CH_3CONHCH_3)$  <sup>36)</sup>, war nicht auszuschließen, daß die gefundene Symmetrie auf eine statistische Verteilung der azentrischen Anionen zurückzuführen ist. Die Modifikation I des  $(C_2H_5)_4NJ_3$  <sup>6)</sup> enthält zwei unabhängige Anionen, die auf Grund der Raumgruppensymmetrie zentrosymmetrisch sein müssen. Die Temperaturfaktoren in Richtung der Molekülachse betragen 8 und 5 Å<sup>2</sup>. Dies könnte ein Hinweis für ein schnelles Oszillieren oder für eine statistische Verteilung einer azentrischen Form sein. Doch die Temperaturfaktoren für Trijodide und besonders für Trijodide mit organischen Kationen liegen alle verhältnismäßig hoch. Der Grund für die Höhe der Temperaturfaktoren muß also nicht darin liegen, daß auch in diesen Fällen eigentlich zwei verschiedene Abstände im Trijodidanion auftreten.

### 2.3.3.2. Vergleich mit dem Anion in $C_6H_{14}N_3J_3$

Die Form des Trijodidanions in  $C_6H_{14}N_3J_3$  ist fast linear. Die J-J Abstände sind verschieden lang. In Tabelle 3 sind die Abstände und Winkel der bekannten Trijodide zum Vergleich zusammengestellt. Sowohl der Gesamtabstand als auch die beiden Bindungsabstände fallen in den zu erwartenden Bereich. Auf Grund der Daten in Tabelle 3 läßt sich kein Zusammenhang zwischen Gesamtlänge und Ungleichheit der Bindungen finden.

Um die Gründe für die verschiedenen Abstände in  $C_6H_{14}N_3J_3$  zu finden, wurde das Kristallfeld berechnet. Zum Potential auf den Jodatomen eines Anions tragen natürlich auch die Jodatome anderer Anionen bei. Da man die Ladungen dieser Atome aber nicht kennt, wurden in einer ersten Näherung die beiden äußeren Jodatome mit einer Ladung von je -0.5 belegt. Die Ladungen auf dem Kation wurden gleich den berechneten Werten (s. 2.3.3. induktives Modell, Parameter von Häfelin-

ger) gesetzt. Die Potentialberechnungen wurden in mehreren Zyklen durchgeführt. Zuerst wurden nur die Atome in einer Zelle berücksichtigt, dann alle Zellen in einem Abstand von  $2 \cdot b$  ( $b$  ist der Zellparameter in  $y$ -Richtung), im Abstand von  $3 \cdot b$  usw., so daß ein möglichst kugelförmiger Bereich zu dem Potential auf den drei Jodatomen der Zelle in der Mitte beitrug. Die Potentiale strebten einem Grenzwert zu. Die Änderung durch die neu hinzugekommenen Zellen betrug im achten Zyklus noch maximal 0.0005 Volt. Das Potential auf dem mittleren Jodatom J2 hat danach den positivsten Wert und auf dem Jodatom J3 tritt der negativste Wert auf. Die Potentialdifferenzen betragen

$$V_{J1J2} = P_{J1} - P_{J2} = -0.296 \text{ Volt} \quad V_{J3J2} = P_{J3} - P_{J2} = -0.577 \text{ Volt}$$

Dies entspricht nicht den zu erwartenden Ergebnissen. Das Potential auf dem endständigen Jodatom J3 (längere Bindung) sollte positiver sein als das auf dem anderen endständigen Jodatom J1. Dies wurde auch von Migchelsen <sup>6)</sup> für eine Reihe von Trijodiden gefunden. Da die Ladungsverteilung innerhalb des Trijodidanions auch eine Rolle spielt, wurde eine erweiterte SCH-MO Rechnung unter Einbeziehung der Potentiale auf dem Anion durchgeführt. Dazu wurde ein Programm nach der Methode von Migchelsen <sup>6)</sup> geschrieben.

Zuerst werden die Potentiale auf den drei Jodatomen berechnet. Für die Ladungen der Jodatome werden dabei sinnvoll erscheinende Werte eingesetzt. Im nächsten Schritt werden die Matrixelemente  $H_{\mu\nu}$  berechnet.

$$H_{\mu\mu} = 0.5(A_{\mu} - 3I_{\mu}) + P_{\mu\mu}(I_{\mu} - A_{\mu}) + \sum_{\nu \neq \mu} (P_{\nu\nu} - 1)/R_{\mu\nu} - V_{\mu}$$

$$H_{\mu\nu} = 1.26(R_{\mu\nu} - R_{J2}) - 3.05$$

Hierbei ist  $A_{\mu}$  die Elektronenaffinität,  $I_{\mu}$  die Ionisierungs- spannung,  $P_{\mu\mu}$  die Ladungsdichte des Atoms  $\mu$ ,  $V_{\mu}$  das Potential auf dem Atom  $\mu$ ,  $R_{\mu\nu}$  der Abstand zwischen den Atomen  $\mu$  und  $\nu$  und  $R_{J2}$  der J-J Abstand in gasförmigem Jod.

Die berechneten Ladungsdichten dienen zur Berechnung der Matrixelemente des nächsten Zyklus, bis die Werte konsistent sind. Mit diesen Ladungsdichten erhält man neue Potentiale,

für die wieder ein selbst-konsistentes Anion berechnet wird. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis Übereinstimmung zwischen der eingegebenen Ladungsverteilung und den berechneten Werten erreicht ist.

Im Falle des  $C_6H_{14}N_3J_3$  erhält man dabei kein sinnvolles Ergebnis. Die berechneten Bindungsordnungen betragen 0.703 für J1-J2 (Bindungsabstand 2.886 Å) und 0.711 für J2-J3 (Bindungsabstand 2.972 Å). Auch bei dieser Ladungsverteilung ist das Potential auf J3 um 0.25 Volt niedriger als auf J1. Diese Potentialdifferenzen sollten eigentlich einen noch größeren Unterschied der Bindungsordnungen bewirken. Die Bindungsordnung für J2-J3 sollte größer und der Bindungsabstand kleiner sein als für J1-J2. Experimentell ergibt sich genau das Gegenteil, J1-J2 ist kürzer als J2-J3. Dieses experimentelle Ergebnis wird aber in den Matrixelementen  $H_{12}$  und  $H_{23}$  berücksichtigt. Diese Matrixelemente und die Potentiale führen beide zu einem azentrischen Anion, doch zu einer entgegengesetzten Anordnung. Daher heben sich die beiden Auswirkungen auf und es ergibt sich in der Rechnung ein fast zentrosymmetrisches Anion.

Die Berechnung läßt sich also in diesem Fall nicht durchführen. Als Fehlerquellen kommen in Frage:

- a) falsche Koordinaten
- b) falsche Ladungsverteilungen
- c) andere Einflüsse

Es ist unwahrscheinlich, daß die Ungenauigkeit der Koordinaten die Berechnungen der Potentiale so stark verfälscht. Der Unterschied zwischen den beiden J-J Abständen ist so groß, daß er nicht auf irgendwelchen Meßfehlern beruhen kann.

Die Ladungsverteilung im Kation wurde aus HMO-Berechnungen ermittelt (s. 2.3.2.). Dort wurde auch schon ausführlich auf die möglichen Fehlerquellen hingewiesen. Die Ladungsverteilung wird sicher mit einem großen Fehler behaftet sein, wie schon die Berechnungen mit unterschiedlichen Parametern zeigen. Die erreichbare Genauigkeit reicht nicht für die Berechnungen des Kristallfeldes.

Eine andere Möglichkeit ist, daß sterische Gründe eine Rolle spielen. Doch gibt es keine klaren Anzeichen, die die Ungleichheit der Bindungen im Trijodidanion erklären könnten.

Tabelle 3 Abstände und Winkel in bekannten Trijodiden

| Verbindung                                                      | J1-J3(Å) | J1-J2(Å) | J2-J3(Å) | Winkel        | Lit.         |
|-----------------------------------------------------------------|----------|----------|----------|---------------|--------------|
| $\text{NH}_4\text{J}_3$                                         | 5.915    | 2.79     | 3.11     | $180^\circ$   | 34           |
| $\text{KJ} \cdot \text{KJ}_3 \cdot 6\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$ | 5.89     | 2.945    | 2.945    | $180^\circ$   | 36           |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}_3(\text{I})$                 | 5.886    | 2.943    | 2.943    | $180^\circ$   | 6            |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}_3(\text{II})$                | 5.873    | 2.912    | 2.961    | $179.5^\circ$ | 6            |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}_3(\text{II})$                | 5.873    | 2.892    | 2.981    | $177.7^\circ$ | 6            |
| $\text{CsJ}_3$                                                  | 5.87     | 2.83     | 3.04     | $176.3^\circ$ | 30           |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_3 \cdot \text{HJ}_3$           | 5.864    | 2.921    | 2.943    | $176.5^\circ$ | 37           |
|                                                                 | 5.859    | 2.900    | 2.959    | $177.3^\circ$ |              |
| $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_3\text{J}_3$                   | 5.857    | 2.885    | 2.972    | $179.0^\circ$ | diese Arbeit |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}_3(\text{I})$                 | 5.856    | 2.928    | 2.928    | $180^\circ$   | 6            |
| $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsJ}_3$                          | 5.82     | 2.91     | 2.91     | $176.4^\circ$ | 29           |

Zum Vergleich:

J-J Abstand in festem Jod  $2.715 \text{ \AA}$  6)  
in gasförmigem Jod  $2.662 \text{ \AA}$  38)

### 3. Der diffuse Untergrund

#### 3.1. Theoretische Grundlagen

Die Auswirkungen der thermischen Schwingungen wurden in den zwanziger Jahren von Faxén<sup>39)</sup> und Waller<sup>40)</sup> theoretisch beschrieben. Danach rufen die thermischen Gitterwellen eine Schwächung der Reflexintensitäten und eine diffuse Streuung hervor. Doch es dauerte längere Zeit, bis die beobachteten diffusen Maxima in Beziehung zur Faxén-Waller Theorie gebracht wurden. 1935 wurden in Elektronenbeugungsaufnahmen des Anthracens diffuse Bereiche, die mit der Struktur der Anthracenmoleküle zusammenhängen, gefunden<sup>41)</sup>. Diese Ergebnisse wurden von Finch<sup>42)</sup> durch Schwingungen der beiden Anthracenmoleküle in der Elementarzelle erklärt. Dazu muß aber vorausgesetzt werden, daß die beiden Moleküle als starre Körper unabhängig voneinander schwingen, so daß die beobachtete Intensität eine Summierung der Quadrate beider Molekültransformatoren ist und daß zwischen den beiden Molekültransformatoren keine Interferenzen auftreten. Dies steht aber im Widerspruch zur Faxén-Waller Theorie, bei der eine Koppelung zwischen den einzelnen Gitterbausteinen auftritt. Zur gleichen Zeit wurden auf Röntgenaufnahmen diffuse Punkte und Streifen in der Nähe der reziproken Gitterpunkte beobachtet. Dies stimmt mit den Ergebnissen der Faxén-Waller Theorie überein. Ausgedehntere diffuse Bereiche, wie sie auf Elektronenbeugungsaufnahmen des Anthracens gefunden worden waren, beobachtete man aber auf Röntgenaufnahmen nicht. Finch versuchte dies durch zwei unterschiedliche Schwingungen zu erklären. Die eine besteht aus gekoppelten Schwingungen und führt zu diffusen Maxima an reziproken Gitterpunkten. Die andere läßt sich durch ungekoppelte Schwingungen der Gitterbausteine beschreiben. Nach Finchs Theorie tritt im zweiten Fall aber nur bei kleineren Kristallen ein erkennbarer diffuser Untergrund auf. Da bei der Elektronenbeugung die Eindringtiefe erheblich geringer ist als bei Röntgenverfahren, soll dieser diffuse Untergrund eher auf Elektronenbeugungsaufnahmen zu beobachten sein. Hoppe<sup>43)</sup> fand aber 1955 auch auf Röntgenaufnahmen ausge-

dehnte diffuse Maxima. Die Form des Untergrunds stimmt ungefähr mit der Molekültransformierten überein. Hoppes Erklärung baut auf der Faxén-Waller Theorie auf. An die Stelle der Atome treten starre Moleküle, die aber nicht unabhängig voneinander schwingen sollen. Die Starrheit der Moleküle bedingt wie bei Finch, daß der diffuse Untergrund zum Teil durch die Molekültransformierte bestimmt wird. Anstelle des Atomformfaktors in einem Kristall, der aus einzelnen Atomen aufgebaut ist, tritt die Molekültransformierte. Die Koppelung zwischen den Gitterbausteinen beeinflusst auch den diffusen Untergrund. Bei Annahme einiger Vereinfachungen und Vernachlässigungen konnte Hoppe aber zeigen, daß sich dieser Einfluß für Stellen des reziproken Gitters, die weit entfernt von den reziproken Gitterpunkten liegen, aufhebt. In der Nähe der Reflexe macht sich aber der Einfluß der Koppelung bemerkbar. Zwischen den Gitterbausteinen besteht zwar eine Koppelung, aber in dem Raum zwischen den Reflexen hebt sich der Einfluß der Koppelung auf, da der diffuse Untergrund eines Reflexes mit dem der benachbarten Reflexe überlappt und ein Ausgleich stattfindet. Die Auswirkungen der Translationsparameter werden verwischt und man erhält die Intensitätsverteilung des diffusen Untergrunds durch Summierung der Molekültransformierten. Außerdem steigt die Intensität der diffusen Untergrundstreuung mit  $(1 - \exp(-2B \sin^2 \Theta / \lambda^2))$  an (B ist der Temperaturfaktor). Hoppe benutzte die Untergrundstreuung zur Voraussage der Form und Orientierung von Molekülen in verschiedenen Strukturen (eine Übersicht findet sich in <sup>44)</sup>). Da die Einflüsse der Translationsparameter weitgehend aufgehoben werden, läßt sich nur die Richtung nicht aber die Lage der Moleküle zueinander in der Elementarzelle bestimmen. Es ist daher auch nicht möglich, mit Hilfe der diffusen Streuung Aussagen über die Phasen der Reflexe zu machen, wenn sich mehr als ein Molekül in der Elementarzelle befindet.

Eine andere Interpretation der diffusen Streuung, die sich sehr an die Deutung von Finch <sup>42)</sup> anschließt, stammt von Amorós, Canut und de Acha <sup>45)</sup>. Sie teilen die diffuse Streuung in zwei Teile: erstens die diffusen Maxima an rezipro-

ken Gitterpunkten, die durch elastische Wellen verursacht werden, und zweitens die ausgedehnteren diffusen Bereiche zwischen den Reflexen. Diese sollen eine Folge der unabhängigen Schwingungen starrer Moleküle sein. Da die intramolekularen Schwingungen in Molekülkristallen bedeutend stärker sind als die intermolekularen, kann man die Moleküle vereinfacht als starre Körper beschreiben. Eine Koppelung zwischen den Schwingungen soll aber nicht auftreten, da die Bausteine, in diesem Fall die Moleküle, nur durch schwache Van der Waals Kräfte verknüpft sind. Näherungsweise soll dies zu unabhängigen Schwingungen führen. Der Beitrag eines Moleküls zur Streuung wird durch die Molekültransformierte angegeben.

$$F_{m, \mathbf{K}^*} = \sum_{j=1}^N f_j \cdot \exp(2\pi i \mathbf{K}_j \cdot \mathbf{K}^*) \quad (20)$$

Die Summierung geht über die N Atome des Moleküls. Eine Schwingung bewirkt eine Verminderung des Atomformfaktors, die durch den Betrag  $\exp(-B \cdot \sin^2 \Theta / \lambda^2)$  berücksichtigt wird. Die Intensität erhält man durch Multiplikation der Molekültransformierten mit dem konjugiert komplexen Wert  $F_{m, \mathbf{K}^*}^*$ . Die Intensität der Streuung des Moleküls in Ruhe  $I_r$  unterscheidet sich von der Intensität des schwingenden Moleküls  $I_t$  durch den Faktor  $\exp(-2 \cdot B \cdot \sin^2 \Theta / \lambda^2)$ . Die Differenz entspricht der diffusen Streuung  $I_{\text{diff}}$ .

$$I_{\text{diff}} = I_r - I_t = I_r \cdot (1 - \exp(-2 \cdot B \cdot \sin^2 \Theta / \lambda^2)) \quad (21)$$

Diesen Ausdruck bezeichnet Amorós als difference Fourier transform (DFT). Enthält die Elementarzelle mehrere Moleküle in verschiedenen Orientierungen, so summieren sich die einzelnen Intensitäten  $I_{\text{diff}}$  der verschiedenen Moleküle zur Gesamtintensität des diffusen Untergrunds.

Sandór und Wooster<sup>46)</sup> überprüften die Theorie an Hand der diffusen Streuung des Anthracens, indem sie die Intensität des Untergrunds mit einem Densitometer verglichen und mit der berechneten DFT verglichen. Dabei stellten sie fest, daß die Spaltbreite der Schichtblende einen Einfluß auf die Feinstruktur des Untergrunds hat. Sie berechneten auch den Anteil der Drehschwingungen und stellten fest, daß die Drehschwingungen nur einen sehr kleinen Einfluß auf die DFT ha-

ben. Die allgemeine Übereinstimmung ist recht gut. In der Nähe von reziproken Gitterpunkten treten Abweichungen auf, die durch die Faxén-Waller Theorie erklärt werden. Außerdem besitzt der diffuse Untergrund des Anthracens eine Feinstruktur, die auch nach Hoppes Voraussagen auftreten sollte. Diese Feinstruktur verwischt sich aber bei größeren Öffnungen der Schichtlinienblende, da dann ein größerer Ausschnitt des reziproken Raumes aufgenommen wird. Nach Sandør und Wooster lassen sich alle Effekte durch die Faxén-Waller Theorie erklären. Die Moleküle führen gekoppelte Schwingungen und nicht unabhängige aus.

Eine diffuse Streuung kann man aber auch bei einer Fehlordnung der Struktur beobachten. Eine Zufallsverteilung oder Abweichung der Moleküle um kleinere Beträge von der Ideal-lage läßt sich nicht von einer thermischen Schwingung unterscheiden, da man ja nur ein über alle Zellen und einen Zeitraum gemitteltes Bild der Struktur erhält. Es besteht in diesem Fall wahrscheinlich keine Koppelung zwischen den Molekülen, so daß man die Abweichungen als unabhängige 'Schwingungen' behandeln kann. Für diesen Fall gibt Hoppe 44) eine Beziehung zur Berechnung der Intensität des diffusen Untergrunds an.

$$I = (1 - \exp(-2B \cdot \sin^2 \Theta / \lambda^2)) \sum F_m \cdot F_m^* \quad (22)$$

Dies entspricht wieder der Formel von Finch oder der DFT von Amorós.

Für eine zufällige Unordnung gibt Amorós<sup>47)</sup> folgende Beziehung zur Berechnung der Gesamtstreuung an:

$$I_{\text{ges.}} = \langle F_n^2(\mathbf{h}) \rangle - \langle F(\mathbf{h}) \rangle^2 + \frac{1}{N} \sum_{h \neq h'} \langle F_h(\mathbf{h}) F_{h'}(\mathbf{h}') \rangle^2 \quad (23)$$

Hierbei ist der erste Term das mittlere Quadrat der Struktur-faktoren aller Zellen, die sich in der Anordnung der Moleküle unterscheiden.

$$\langle F_n^2(\mathbf{h}) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N |F_n(\mathbf{h})|^2 \quad (24)$$

Dies ist eine kontinuierliche Funktion. Der nächste Ausdruck entspricht dem Quadrat der Fouriertransformierten einer Pseudozelle, die die über den gesamten Kristall gemittelte Struktur darstellt. Auch diese Funktion ist kontinuierlich.

Das letzte Glied hingegen ist eine periodische Funktion, die nur an reziproken Gitterpunkten von Null verschieden ist. Der Betrag ist gleich dem Quadrat des Strukturformfaktors der Pseudozelle. Es entspricht also den Bragg-Reflexen. Die Differenz der beiden ersten Glieder ist natürlich auch wieder eine kontinuierliche Funktion, die den diffusen Untergrund beschreibt. Amorós bezeichnet sie als intensity-disorder diffuse scattering (DDS).

$$I_{\text{DDS}} = \langle F_n^2(\mathbf{h}^*) - \langle F(\mathbf{h}^*) \rangle^2 \rangle \quad (25)$$

Wenn man jetzt eine reine Verschiebung des starren Moleküls in allen Zellen gegenüber der idealen Lage annimmt, muß man die obigen Ausdrücke über alle Zellen mitteln. Der Betrag aller Molekültransformierter wird aber bei starren Molekülen gleich sein. Der erste Teil der obigen Gleichung  $\langle F_n^2(\mathbf{h}^*) \rangle$  ist gleich dem Strukturformfaktorenquadrat einer jeden Zelle, wenn nur Translationen in der Zelle auftreten. Der zweite Teil  $\langle F(\mathbf{h}^*) \rangle^2$  entspricht dem Quadrat des gemittelten Strukturformfaktors oder dem Strukturformfaktorquadrat der gemittelten Zelle. Diese Durchschnittszelle läßt sich durch mittlere Lagen der Atome beschreiben. Die auftretende Verbreiterung und Abflachung der Elektronendichtemaxima läßt sich bei einer statistischen Verteilung durch einen dem Temperaturfaktor ähnlichen Ausdruck berücksichtigen. Die Funktion DDS ähnelt dann auch der DFT. Dies erscheint sinnvoll, da sich eine statistische Verteilung um eine Ideallage nicht von einer ungekoppelten Schwingung unterscheiden läßt.

### 3.2. Der diffuse Untergrund bei $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_3\text{J}_3$

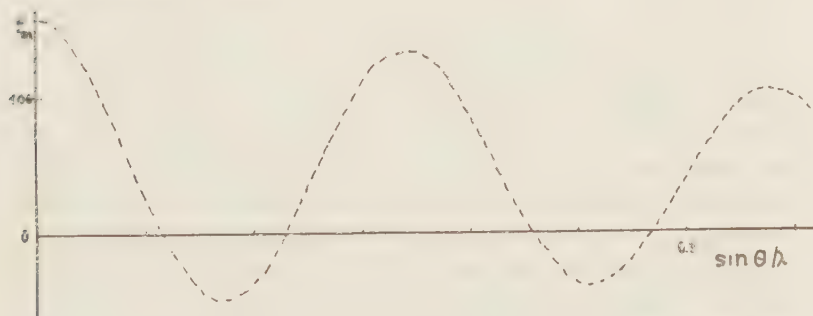
#### 3.2.1. Beobachtungen auf Einkristallaufnahmen

Auf länger belichteten Weißbergtaufnahmen von  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_3\text{J}_3$  (MoK $\alpha$ -Strahlung, 72h, Drehachse b-Achse) kann man zueinander parallele diffuse Streifen erkennen. Auch auf Laueaufnahmen treten sie auf. Sie verlaufen in der Ebene h0l fast senkrecht zur c\*-Achse. Sie sind ziemlich breit und ähneln nicht den Verbindungslinien zwischen Reflexen in OD-Strukturen. Die Entfernung zwischen zwei diffusen Streifen, die sich in regelmäßigen Abständen wiederholen, beträgt

$0.34 \text{ \AA}^{-1}$ . Braggreflexe, von denen die stärkeren alle in diesen diffusen Streifen liegen, sind nur innerhalb des Bereiches  $\sin \Theta/\lambda = 0.6 \text{ \AA}^{-1}$  zu beobachten. Die Streifen sind aber auch noch bei höheren Streuwinkeln zu erkennen. In den höheren Schichten hNl treten auch diffuse Streifen auf. Sie haben die gleiche Form und Anordnung wie in der Ebene h0l. Auf Aufnahmen der Ebene Okl verlaufen die Streifen parallel zur  $b^*$ -Achse und damit senkrecht zur  $c^*$ -Achse. Man kann daraus die Anordnung der diffusen Bereiche im reziproken Raum ermitteln. Die diffusen Maxima bilden Schichten, die fast senkrecht auf der  $c^*$ -Achse mit einer leichten Neigung zur  $a^*$ -Achse hin stehen. Auf sehr lange belichteten Aufnahmen erscheinen zwischen den starken Streifen noch sehr schwache Streifen, die parallel zu den anderen verlaufen. Die Intensität des diffusen Untergrunds ist gering und man muß große Kristalle (ca. 1 mm Durchmesser) und lange Belichtungszeiten (min. 24 h) wählen, um sichtbare Effekte zu erzielen. Zur Aufnahme lassen sich alle üblichen Einkristallverfahren verwenden, es sei denn, die geometrische Anordnung ist so ungünstig, daß der aufgenommene Schnitt parallel zu einer diffusen Schicht liegt. Ungeeignet wäre im vorliegenden Falle die Ebene hk0. Laue- oder Schwenkaufnahmen (um kleine Winkel) haben den Vorteil kurzer Belichtungszeiten, aber die Anordnung im reziproken Raum ist schwieriger zu erkennen. Precessionaufnahmen liefern ein unverzerrtes Bild des reziproken Raumes. Die Form und Lage der Maxima ist gut zu ermitteln. Weißbergaufnahmen ergeben zwar kein unverzerrtes Bild, aber der  $\Theta$ -Bereich ist größer. Für die vorliegende Untersuchung wurden sowohl Weißberg- als auch Precessionaufnahmen angefertigt. Als Strahlung wurde MoK $\alpha$ -Strahlung verwendet, da der  $\sin \Theta/\lambda$ -Bereich größer ist als für CuK $\alpha$ -Strahlung. Außerdem sind auf den Aufnahmen mit CuK $\alpha$ -Strahlung die diffusen Streifen nicht so gut zu erkennen. Die Übergänge sind verwaschen und die Maxima sind bedeutend breiter, so daß eine genaue Bestimmung des Untergrunds nicht so gut möglich ist wie bei MoK $\alpha$ -Strahlung.

### 3.2.2. Eigenschaften und Ursachen der diffusen Streifen

Bei  $C_6H_{14}N_3J_3$  betragen die Abstände zwischen zwei starken Streifen  $0.34 \text{ \AA}^{-1}$ . Im direkten Raum entspricht dies einem Abstand von ca.  $2.9 \text{ \AA}$ , dem J-J Abstand in Trijodiden. Daher liegt es nahe, die diffusen Streifen mit der Struktur der Verbindung in Beziehung zu setzen. Die Molekültransformierte eines dreiatomigen, linearen und zentrosymmetrischen Moleküls besteht aus parallelen Schichten senkrecht zur Molekülachse. Ein Schnitt entlang der Molekülachse sieht für  $J_3^-$  zum Beispiel so aus :



Molekültransformierte eines Trijodidanions  
J-J Abstand  $2.93 \text{ \AA}$

Dies trifft zu für die Aufnahmen des  $C_6H_{14}N_3J_3$ . Neben großen Maxima treten schwächere Maxima auf.

Eine andere Frage ist aber, worauf dieser Effekt zurückzuführen ist. Die Valenzschwingungen von Trijodiden liegen zwischen  $100$  und  $150 \text{ cm}^{-1}$ , also schon im Bereich von Gitterschwingungen. Eine Auftrennung in inter- und intramolekulare Schwingungen und eine Vernachlässigung der letzteren erscheint deshalb nicht plausibel. Die anisotropen Temperaturfaktoren  $B_{ij}$  liegen ungewöhnlich hoch ( $4$  bis  $7 \text{ \AA}^2$  zum Vergleich in anorganischen Strukturen:  $0.5$  bis  $2 \text{ \AA}^2$ ). Diese hohen Werte sind aber nicht allein auf thermische Schwingungen oder dynamische Abweichungen von der Idealstruktur, sondern auch auf statische Abweichungen zurückzuführen. Der diffuse Untergrund läßt sich näherungsweise für ungekoppelte Schwingungen und für Fehlordnung auf die gleiche Art beschreiben (s. 3.1.).

Ein Vergleich der Temperaturfaktoren mit denen anderer Trijodide zeigt, daß für Verbindungen mit organischen Kationen ungefähr gleich große Werte auftreten. Die Temperaturfaktoren  $B_{ij}$  für die Jodatome in  $(C_2H_5)_4NJ_3$  betragen 3 bis  $8 \text{ \AA}^2$ . Für  $NH_4J_3$  <sup>34)</sup> sind sie aber nur halb so groß. Organische Strukturen haben im allgemeinen höhere Temperaturfaktoren als anorganische. Dies beruht auf der weniger starken Verknüpfung der Moleküle im Kristall, zum Teil aber auch auf den voluminöseren Bauteilen, die sich nicht so gut packen lassen wie zum Beispiel kugelförmige, anorganische Ionen. Dadurch können leichter Verschiebungen und Abweichungen von der Ideallage entstehen und dies äußert sich auch in hohen Temperaturfaktoren.

Um die Frage zu klären, ob es sich um eine statische oder dynamische Fehlordnung handelt, wurde eine Tieftemperaturaufnahme des  $C_6H_{14}N_3J_3$  angefertigt. Wenn die diffusen Streifen durch thermische Schwingungen der Moleküle verursacht werden, sollte die Intensität des diffusen Untergrunds bei tieferen Temperaturen abnehmen, die Intensität der Bragg-Reflexe zunehmen und auch bei Normaltemperatur nicht wahrnehmbare Reflexe sollten auf der Tieftemperaturaufnahme sichtbar werden. Es wurden drei Weißenbergaufnahmen gemacht, eine bei Raumtemperatur ( $25^\circ\text{C}$ ), eine bei  $-80^\circ\text{C}$  und wieder eine bei Raumtemperatur. Belichtungszeit (24h), Spaltbreite und Schwenkbereich blieben gleich.

Die erste Aufnahme ist verschwommen und unklarer als die beiden folgenden. Eine Veränderung des Kristalls bei der Abkühlung ist nicht auszuschließen. Deshalb wurde diese Aufnahme nicht mit den beiden anderen verglichen. Bei den beiden anderen ist kein großer Unterschied in der Intensität der diffusen Streifen festzustellen. Auf der Tieftemperaturaufnahme sind die Reflexintensitäten höher und man kann noch einige weitere Reflexe bei höheren  $\sin \Theta$ -Werten, die bei Normaltemperatur nicht auftreten, beobachten.

Eine endgültige Entscheidung ist nicht möglich, da der Effekt bei  $-80^\circ\text{C}$  eventuell zu gering ist. Aber es sprechen mehrere Dinge dafür, daß sowohl Temperaturschwingungen als auch Unordnung in der Struktur zu den hohen Temperaturfak-

toren beitragen. Der Schwingungsanteil des Temperaturfaktors ist geringer geworden, wie die höhere Intensität der Reflexe zeigt. Da der diffuse Untergrund nicht geringer geworden ist, kann man den Schluß ziehen, daß die thermischen Schwingungen nicht der Grund für die diffuse Streuung sind. Verursacht aber eine Unordnung den diffusen Untergrund, so taucht nicht das Problem auf, ob die Trijodidanionen wirklich als starre Körper schwingen. Allerdings kann die Abnahme auf Grund der thermischen Schwingung so gering sein, daß sie nicht zu erkennen ist.

### 3.2.3. Rückschlüsse auf die Molekülstruktur

Aus dem diffusen Untergrund lassen sich Rückschlüsse auf die Form und Orientierung der Moleküle ziehen <sup>44)</sup>. Im Fall des  $C_6H_{14}N_3J_3$  können die Leichtatome vernachlässigt werden, da sie sicher keinen großen Beitrag zur Intensität des diffusen Untergrunds leisten, und da außerdem nur die Lage der Maxima und nicht die Intensität ausgewertet wird. Das Trijodidanion in  $C_6H_{14}N_3J_3$  ist, wie die Strukturaufklärung gezeigt hat, gewinkelt und hat zwei unterschiedliche J-J Abstände. Die Abweichungen von einem linearen Ion mit gleichen Abständen sind gering und es ist unwahrscheinlich, daß sich das in der diffusen Streuung bemerkbar macht. Für die vorliegende Betrachtung wurde deshalb ein zentrosymmetrisches Anion angenommen. Die Elementarzelle enthält nur zwei Anionen, die parallel zueinander sind, so daß nur eine Orientierung existiert.

Eine Reihe von Precessionaufnahmen der Ebenen h0l und Okl und auch höherer Schichten wurde zur Auswertung genauer vermessen. In der Ebene Okl verlaufen die Streifen parallel zur  $b^*$ -Achse. Das bedeutet, daß die Molekülachse senkrecht auf der b-Achse steht. In der Ebene h0l bilden die Streifen mit der  $c^*$ -Achse einen Winkel von  $87^\circ$  (geschätzter Fehler  $\pm 1^\circ$ ). Dieser Winkel ist gleich dem Winkel der Molekülachse mit der a-Achse. Der Zusammenhang ergibt sich aus der Abbildung 6. Nimmt man als Molekülachse die Verbindungslinie zwischen den beiden endständigen Jodatomen an, so beträgt der Winkel zur a-Achse  $86.9^\circ$ , eine befriedigende Überein-

stimmung mit dem aus den diffusen Streifen ermittelten Wert. Aus den diffusen Streifen ergibt sich ein J-J Abstand von  $2.93 \text{ \AA}$ . Der Wert ist aus den Ergebnissen für verschiedene Precessionfilme gemittelt, der geschätzte Fehler beträgt  $0.02 \text{ \AA}$ . Dabei wurden nur das 2. und 3. Maximum zur Rechnung herangezogen, da das erste von weißer Strahlung überlagert wird und sehr abweichende Werte liefert. Die beiden Abstände der verfeinerten Struktur betragen  $2.886$  und  $2.972 \text{ \AA}$ . Der Mittelwert  $2.928$  stimmt gut mit dem aus den Streifen ermittelten Wert überein.

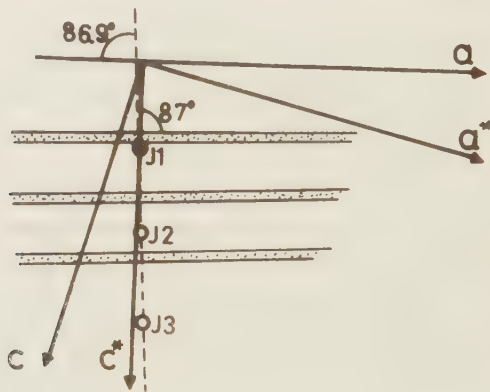


Abbildung 6 Zusammenhang zwischen der Richtung der Streifen und der Orientierung des Trijodidanions

#### 3.2.4. Vergleich der diffusen Streuung mit der DFT

Die Übereinstimmung zwischen der Struktur und den Aussagen auf Grund der diffusen Streuung ist qualitativ. Die Intensitäten werden dabei vollkommen außer Acht gelassen. Zur Berechnung der Intensität des diffusen Untergrunds läßt sich die DDS verwenden, da es sich wahrscheinlich um Fehlordnung handelt. Dazu müßte aber die Art der Fehlordnung mit ihren Formen bekannt sein. Darüber lassen sich keine Aussagen machen. Aber es ist wahrscheinlich, daß die Abweichungen von der gemittelten Struktur nicht sehr groß sind, da sich das Modell doch recht gut an die Meßwerte anpassen läßt. Unter dieser Annahme kann man mit einer vollkommen statistischen

Abweichung von der gemittelten Lage rechnen und die Intensität mit der DFT oder der entsprechenden Gleichung (22) berechnen. Dabei muß aber eine Näherung für den Temperaturfaktor eingeführt werden. Da eine sinnvolle Trennung in einen Schwingungsanteil, der nicht zum diffusen Untergrund beiträgt, und einen Fehlordnungsanteil nicht möglich ist, wurde auf eine Aufteilung verzichtet und jedes Atom erhielt seinen Temperaturfaktor aus der Verfeinerung zugeteilt. Dazu wurde ein Programm geschrieben. Damit werden die Molekültransformierten mit und ohne Temperaturfaktoren  $F_r$  und  $F_t$  berechnet. Die Differenzen der Quadrate ( $F_r^2 - F_t^2$ ) werden für alle Moleküle summiert und die Summe für Polarisation korrigiert. ( $J_3^-$  und  $C_6H_{14}N_3^+$  werden als unabhängige Moleküle behandelt. Der Einfluß der Kationen ist gering.) Eine Korrektur mit dem Lorentzfaktor erübrigt sich bei Weißenbergaufnahmen, da dieser durch den 'Verzerrungs'-Faktor (distraction factor <sup>46</sup>) aufgehoben wird. Die berechnete DFT der Schicht  $\frac{1}{2}kl$  ist in Abbildung 7 gezeichnet. Zum Vergleich wurde eine Weißenberg-Nebenschichtlinienaufnahme angefertigt. Precessionaufnahmen eignen sich vielleicht noch besser zum Vergleich, doch läßt sich die Spaltbreite der Schichtlinienblende nicht so einfach variieren wie bei dem Weißenbergverfahren. Bei großer Spaltbreite wird aber die Intensität über einen größeren Ausschnitt des reziproken Raumes gemittelt <sup>46</sup>). Der Kristall war verhältnismäßig groß (1 mm Durchmesser). Rotationsachse war die a-Achse. Der equi-inclination Winkel betrug 1°, so daß wahrscheinlich nicht alle Ausläufer der Reflexe ausgeschaltet werden konnten. Die Schichtblendenöffnung wurde klein gehalten (ca. 0.3 mm) und es wurde 100 Stunden lang mit MoK $\alpha$ -Strahlung belichtet. Trotz der langen Belichtungszeit ist die Intensität der diffusen Streifen auf dieser Aufnahme gering. Man kann zwar an einigen Stellen zwischen den starken Streifen auch noch die schwachen erkennen, doch läßt sich der Untergrund nur ungenau vermessen. Die Schwankungen bei der Messung des Untergrunds sind im Verhältnis zu den Intensitätsdifferenzen groß. Eine Messung entlang der  $c^*$ -Achse ergab zum Beispiel folgende Werte:

|            | $I \left( \log \frac{1}{D} \right)$ |
|------------|-------------------------------------|
| Untergrund | 0.05                                |
| 1.Maximum  | 0.18                                |
| Untergrund | 0.03                                |
| 2.Maximum  | 0.18                                |
| Untergrund | 0.02                                |
| 3.Maximum  | 0.13                                |
| Untergrund | 0.02                                |
| 4.Maximum  | 0.10                                |
| Untergrund | 0.00                                |

Diese Werte sind nicht sehr genau. Bei der Messung des Untergrunds zwischen den Reflexen treten Schwankungen von 0.04 auf. Eine genauere Vermessung des Films erscheint daher nicht sinnvoll.

Eine Abbildung des Films ist nicht möglich, da die schwachen Kontraste bei der Reproduktion verwischt werden. Einen ungefähren Eindruck vermittelt der Film des dazugehörigen Äquators, der mit einer größeren Schichtblendenöffnung aufgenommen wurde (Abb. 9), und eine ungefähre Verteilung der Intensität auf der Nebenschichtlinienaufnahme (Abb. 8). Man sieht beim Vergleich der Abbildungen 7 und 8, daß die Lage der Maxima und das Verhältnis der Intensitäten ungefähr übereinstimmen. Das 1. und 2. Maximum sind in der Nähe der  $c^*$ -Achse annähernd gleich stark, die höheren werden dann immer schwächer. Innerhalb der Streifen nimmt die Intensität zu den Enden hin ab. Bei höheren  $\Theta$ -Werten verschwinden die Streifen. Ein Unterschied zwischen der Aufnahme und der berechneten Intensitätsverteilung zeigt sich bei niedrigen  $\Theta$ -Werten. Nach der Berechnung soll die Intensität innerhalb der Streifen gleichmäßig nach außen hin abnehmen. Doch das 0.Maximum (entlang der  $b^*$ -Achse) und zum Teil auch das dazu parallele 1.Maximum weisen eine Feinstruktur auf (s. Abb. 8 und 9). Es bilden sich scheibenförmige Maxima, die in ihrer Längsrichtung auf reziproken Gitterachsen, in diesem Fall parallel zur  $c^*$ -Achse, liegen. Man kann sie als diffuse Höfe von Reflexen bezeichnen, doch man erkennt sie auch noch in einiger Entfernung von Reflexen und auch an Stellen, wo die Reflexe ausgelöscht sind wie 030, 050 und 070. Zwischen die-

sen Scheiben nimmt die Intensität ab und ist nicht mehr viel stärker als der Untergrund zwischen den Streifen. Es tritt also nicht nur eine Zunahme der Intensität durch die scheibenförmigen Maxima auf, was auch durch eine Überlagerung mit den diffusen Höfen der Reflexe erklärt werden kann, sondern es tritt auch eine Intensitätsabnahme ein. Die diffusen Streifen werden moduliert, so daß in der Längsrichtung eine 'Riffelung' entsteht. Noch deutlicher erkennt man dies auf dem Precessionfilm der Ebene  $h_2^1$  (Abb. 10). Auch hier liegen die scheibenförmigen Maxima in ihrer Längsrichtung auf reziproken Gittergeraden parallel zur  $c^*$ -Achse.

Canut und Hosemann <sup>48)</sup> machten ähnliche Beobachtungen bei Natriumnitrit und gaben dafür eine Erklärung, die sich auch auf den hier vorliegenden Fall übertragen läßt. Das  $\text{NO}_2^-$ -Anion kann zwei verschiedene Orientierungen einnehmen. Eine vollkommen regellose Verteilung dieser zwei Lagen führt zu einem diffusen Untergrund, der aus ausgedehnten Maxima besteht. Auf den Aufnahmen beobachtet man aber längliche Maxima, die auf parallelen Gittergeraden liegen. Dazwischen sinkt die Intensität ab. Die Umhüllende dieser Maxima auf den Gittergeraden entspricht den erwarteten Intensitätsmaxima. Es tritt also auch hier eine Riffelung der Maxima auf. Canut und Hosemann führten dies auf geordnete Bereiche, in denen nur eine Orientierung der  $\text{NO}_2^-$ -Anionen vorhanden ist, zurück. In der Richtung der direkten Achse, die senkrecht auf den reziproken Gitterachsen mit den scheibenförmigen Maxima steht, sind längliche, geordnete Bereiche, 'cigarillos' <sup>48)</sup>, vorhanden. Aus der Breite der Streifen lassen sich Rückschlüsse auf die Größe dieser geordneten Bereiche ziehen. Im Fall des  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_3\text{J}_3$  liegt wahrscheinlich auch eine Fehlordnung vor. Doch gibt die Differenzfouriersynthese keinen Hinweis, daß eine bestimmte Art der Fehlordnung vorliegt. Die Jodatome liegen in der Differenzfouriersynthese im Bereich von 'Löchern', doch scheint die verfeinerte Lage nicht das Mittel zweier bevorzugter Lagen zu sein. Die Fehlordnung läßt sich zwar nicht vollständig, aber doch weitgehend durch die Temperaturfaktoren beschreiben. Die Modulierung der Streifen läßt sich durch geordnete Bereiche entlang der b-

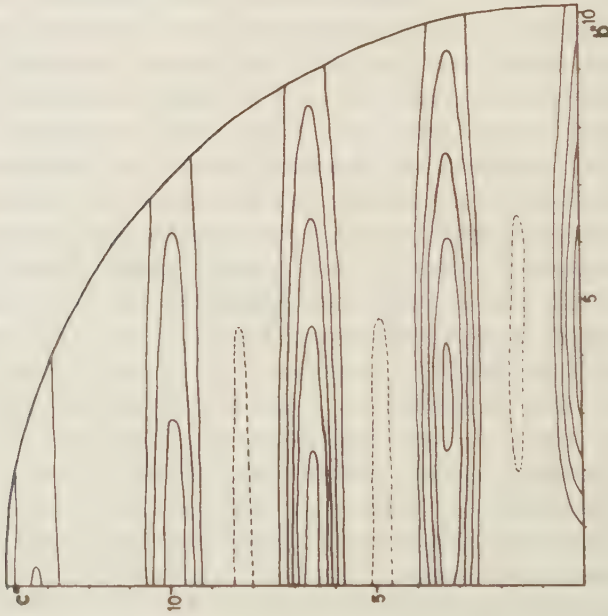


Abb. 7 Berechnete Intensitätsverteilung in  $\frac{1}{2}kl$ . Die Intensitätsdifferenzen zwischen den Linien sind gleich groß, die Intensität an der gestrichelten Linie ist halb so groß wie die Differenz.

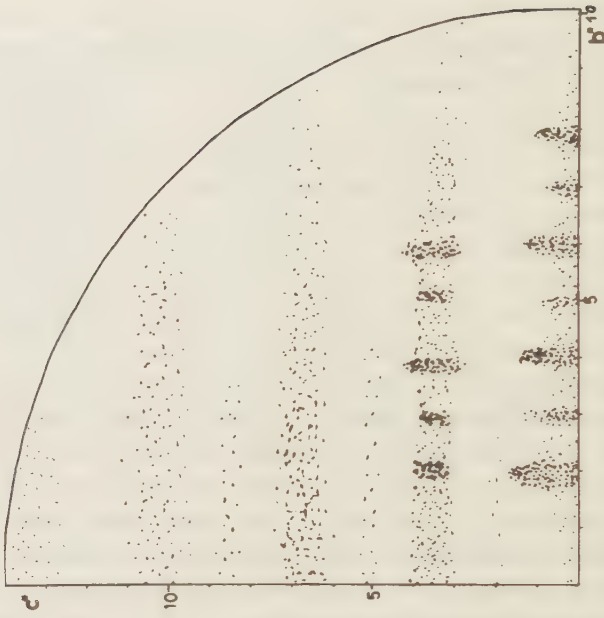


Abb. 8 Zeichnung der Intensitätsverteilung der Weißenbergaufnahme der Schicht  $\frac{1}{2}kl$

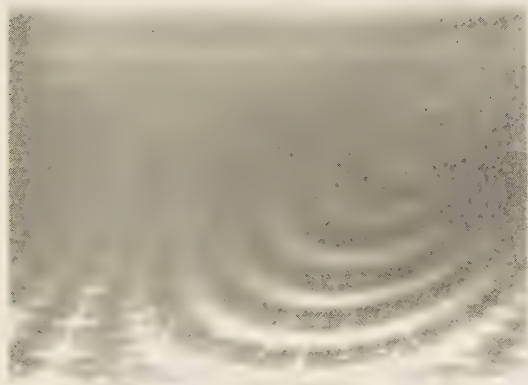


Abb. 9 Weissenbergaufnahme der Schicht Okl

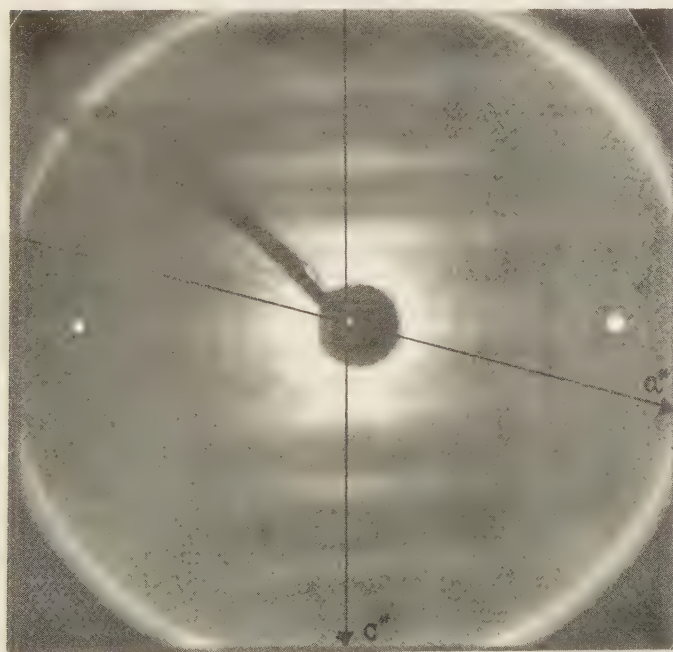


Abb.10 Precessionaufnahme der Schicht  $h_0^1$

und a-Achse deuten. Sieht man sich daraufhin die Struktur an (Abb. 4), so stellt man fest, daß in x-Richtung eine Packung der Ionen parallel zueinander gebildet wird und daß elektrostatische Kräfte für den Zusammenhalt sorgen. In y-Richtung stoßen die Ionen auch mit ihrer Längsrichtung aneinander und liegen in den Lücken zwischen den Ionen der Schichten auf beiden Seiten. Auch hier ist ein Zusammenhalt gegeben. Entlang der c-Achse stoßen die Enden der Ionen zusammen. Das Ende des Anions trifft aber nicht genau auf das Ende des Kations, so daß die elektrostatisch günstigste Lage nicht eingenommen wird. Die Verknüpfung in z-Richtung sollte danach am schwächsten sein. Die bevorzugte Lage der Ionen in dieser Richtung ist nicht so klar festgelegt. Es treten leicht Abweichungen und Verschiebungen auf. Dies könnte möglicherweise der Grund für die Unordnung und damit auch für die diffuse Streuung sein.

### 3.3. Der diffuse Untergrund bei anderen Polyhalogeniden

Die Unordnung in der Struktur des  $C_6H_{14}N_3J_3$  äußert sich in den hohen Temperaturfaktoren und in dem diffusen Untergrund. Da die Temperaturfaktoren einiger anderer Trijodide in der gleichen Größenordnung liegen, sollte auch hier ein diffuser Untergrund zu beobachten sein. Es findet sich aber in den betreffenden Arbeiten (mit einer Ausnahme s. unten) kein Hinweis darauf. Dies kann darauf zurückzuführen sein, daß die Aufnahmen nicht lange genug bzw. mit CuK $\alpha$ -Strahlung belichtet wurden, so daß der diffuse Untergrund nicht so klar zu erkennen war. Ein offensichtlicher Unterschied zwischen  $C_6H_{14}N_3J_3$  und anderen Polyhalogeniden mit organischen Kationen besteht nicht. Diese Unordnung hängt natürlich auch von der Art der Kristallisation ab, so daß es möglich ist, daß nicht alle Kristalle diese Effekte zeigen. Aber die hohen Temperaturfaktoren in  $(C_2H_5)_4NJ_3$ <sup>6)</sup> zum Beispiel deuten auf eine Unordnung hin. Bei  $(C_5H_5)_2FeJ_3$ <sup>35)</sup> wurden parallele diffuse Streifen in ungefähr gleichen Abständen beobachtet. Die Abstände entsprechen im direkten Raum einer Länge von 2.8 Å. Es liegt nahe, daß auch andere Polyhalogenide diesen

Effekt zeigen. Um dies zu überprüfen, wurden von verschiedenen Polyhalogeniden mit MoK $\alpha$ -Strahlung lang belichtete Aufnahmen angefertigt.

### 3.3.1. Die diffuse Streuung des $C_6H_{14}N_3JCl_2$

Als erste Verbindung wurde  $C_6H_{14}N_3JCl_2$  untersucht. Beim Umsetzen von  $C_6H_{14}N_3Cl$  mit JCl in Eisessig erhält man eine gelbe Substanz, die beim Umkristallisieren aus Chloroform oder Eisessig große, gelbe Kristalle ergibt. Die Röntgenaufnahmen zeigen, daß  $C_6H_{14}N_3JCl_2$  und  $C_6H_{14}N_3J_3$  isotyp sind.  $C_6H_{14}N_3JCl_2$  kristallisiert auch monoklin in der Raumgruppe  $P2_1$  oder  $P2_1/m$ . Die Zellparameter ähneln den Werten des  $C_6H_{14}N_3J_3$  (vergleiche S.4):

$$\begin{array}{ll} a = 9.93 \text{ \AA} & \alpha = 90^\circ \\ b = 6.82 \text{ \AA} & \beta = 111.0^\circ \\ c = 9.57 \text{ \AA} & \gamma = 90^\circ \end{array}$$

Durch Ersatz der beiden endständigen Jodatome durch Chloratome nimmt die Gitterkonstante in Richtung der Molekülachse (c-Achse) besonders stark ab. Die Verhältnisse der Intensitäten stimmen für beide Verbindungen grob überein. Auch auf den Aufnahmen des  $C_6H_{14}N_3JCl_2$  erkennt man diffuse Streifen. Die Lage und die Form unterscheiden sich wenig von der des  $C_6H_{14}N_3J_3$ , so daß eine genauere Beschreibung nicht nötig ist. Zur genaueren Auswertung wurden Precessionfilme der Ebenen  $h0l$  und  $h\frac{1}{2}l$  vermessen. Der Winkel zwischen den Streifen und der  $c^*$ -Achse beträgt  $87.5^\circ \pm 1^\circ$ . Die Streifen liegen  $0.394 \text{ \AA}^{-1}$  auseinander. Der J-Cl Abstand beträgt dann  $2.54 \text{ \AA}$ . Der gefundene Wert läßt sich mit J-Cl Abständen in bekannten  $JCl_2$ -Strukturen vergleichen.

| Kation                                                                                                  | J-Cl Abstand(Å)                                                   | Lit. |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|------|
| $(CH_3)_4N^+$                                                                                           | $2.55 \pm 0.02$                                                   | 49   |
| $C_4H_{12}N_2^{2+}$  | 2.69 ; 2.47                                                       | 50   |
| $C_6H_{14}N_2^{2+}$  | $\begin{matrix} 2.67 ; 2.54 \\ 2.63 ; 2.53 \end{matrix} \pm 0.03$ | 51   |

Der gefundene Wert liegt also in dem in Frage kommenden Be-

reich. Vergleicht man die Molekültransformierten der beiden Anionen  $J_3^-$  und  $JCl_2^-$  (Abb. 11), stellt man einige Unterschiede fest. Die Molekültransformierte des  $J_3^-$  besteht aus einer Schar von abwechselnd starken und schwachen, zueinander parallelen Streifen. Auf sehr lange belichteten Aufnahmen kann man zwischen den starken auch die schwachen Streifen erkennen. Bei  $JCl_2^-$  beobachtet man nur starke Maxima, die aber breiter als bei  $J_3^-$  sind. Die beobachteten Formen stimmen mit den Berechnungen überein.

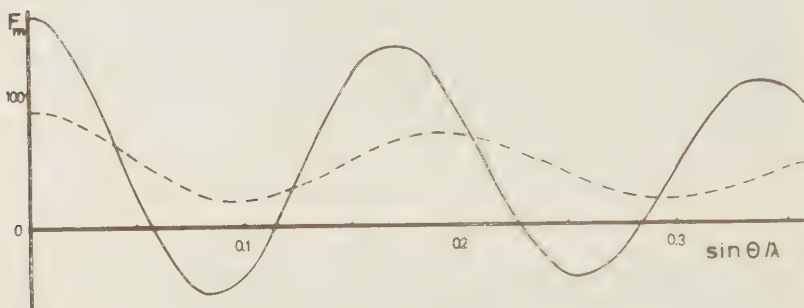


Abb. 11 Vergleich der Molekültransformierten von  $J_3^-$  und  $JCl_2^-$   
 ———  $J_3^-$     ----  $JCl_2^-$

An diesen beiden Fällen sieht man, daß ein Zusammenhang zwischen der diffusen Streuung und der Molekültransformierten besteht. Die Kationen beeinflussen wegen ihres im Vergleich zu den Anionen geringen Streuvermögens kaum den diffusen Untergrund. Da in beiden Fällen nur eine Orientierung des Anions in der Elementarzelle existiert, ist die Richtung der Molekülachse des Anions leicht zu bestimmen.

### 3.3.2. Die diffuse Streuung des $(C_2H_5)_4NJ_3$

Auch für  $(C_2H_5)_4NJ_3$  sollte man diffuse Streifen erwarten. Die Verbindung wurde aus  $J_2$  und  $(C_2H_5)_4NJ$  dargestellt. Beim Umkristallisieren aus Äthanol erhielt man rotbraune Kristalle, von denen ein größerer ausgewählt wurde und für Präzessionsaufnahmen mit MoK $\alpha$ -Strahlung verwendet wurde. Dabei stellte es sich heraus, daß es sich um die Modifikation I handelte <sup>6)</sup>. Zur Auswertung wurden die Filme der Ebenen

$0kl$  und  $\frac{1}{2}kl$  benutzt. Der reziproke Schichtlinienabstand beträgt  $0.05 \text{ rlu}$  und es war daher nicht möglich, die Reflexe vollständig auszublenden, was bei der Bestimmung der diffusen Maxima stört. Es treten zwei zueinander senkrechte Scharen diffuser Streifen auf. In einiger Entfernung von den Achsen werden sie schwächer und sie sind dann auch nicht mehr so genau zu lokalisieren. Außerdem scheinen sie breiter zu werden und sich zu teilen. Doch ist das nicht genau festzustellen. Da eine Reproduktion nicht möglich war, ist eine Zeichnung der Aufnahme abgebildet (Abb. 12).

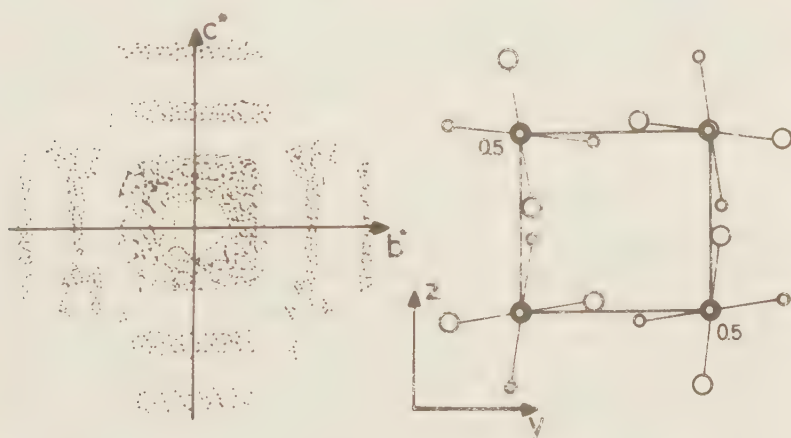


Abb. 12 Diffuser Untergrund und Lagen der Jodatome für  $(C_2H_5)_4NJ_3(I)$ . Große Kreise sind Jodatome in  $x=0$ , kleine in  $x=0.5$  (nach Michelsen <sup>6)</sup>)

Die Abstände zwischen den Streifen betragen  $0.337$  bis  $0.343 \text{ \AA}^{-1}$ . Die entsprechende Länge im direkten Raum liegt zwischen  $2.91$  und  $2.97 \text{ \AA}$ .

Die Struktur des  $(C_2H_5)_4NJ_3(I)$  <sup>6)</sup> ist in Abbildung 12 gezeichnet. Das Trijodidanion hat vier verschiedene Orientierungen, deren Richtungen um mehr als  $5^\circ$  von der  $b$  - bzw.  $c$  -Achse abweichen. Diese beiden Winkel sind so groß, daß sie Einfluß auf den diffusen Untergrund haben sollten. Doch die diffusen Streifen auf dem Film stehen senkrecht auf den Gitterachsen, was bedeuten würde, daß die Anionen parallel zu den Gitterachsen liegen. Die Maxima zweier Streifen, die von

zwei Molekülen mit ungefähr der gleichen Orientierung herführen, liegen in der Nähe der reziproken Achse dicht beieinander, so daß man dort nur ein Maximum beobachtet. Das ergibt im Fall des  $(C_2H_5)_4NJ_3(I)$  Streifen senkrecht zu den beiden reziproken Achsen. In einigem Abstand von den reziproken Achsen sollten sich dann aber zwei Streifen bilden. Die Aufnahmen sind aber nicht so gut, daß man dies zweifelsfrei feststellen kann. Die genaue Orientierung der Trijodid-anionen läßt sich in diesem Fall nicht bestimmen. Die beiden J-J Abstände betragen  $2.928$  und  $2.943 \text{ \AA}$  <sup>6)</sup>. Sie liegen also in dem aus den diffusen Streifen ermittelten Bereich. Die Übereinstimmung ist nicht so gut wie im Fall des  $C_6H_{14}N_3J_3$ , doch ist der diffuse Untergrund für  $C_6H_{14}N_3J_3$  besser zu erkennen und es existiert in dieser Verbindung nur eine Orientierung des Kations.

### 3.3.3. Die diffuse Streuung des $(CH_3)_4NJ_3$

Die Röntgenstrukturaufklärung des  $(CH_3)_4NJ_3$  wurde von Migchelsen <sup>6)</sup> begonnen. Die Verbindung besitzt eine Überstruktur. Außer den Reflexen der Unterzelle treten noch schwache Zwischenreflexe, deren Intensität sich ändert, auf. Daher bestimmte Migchelsen nur die ungefähren Lagen der Jodatome in der Unterzelle. Der R-Wert für das anisotrop verfeinerte Modell beträgt 16 %. Der J-J Abstand wird von Migchelsen mit  $2.90 \pm 0.03 \text{ \AA}$  angegeben.

Die Verbindung wurde aus  $J_2$  und  $(CH_3)_4NJ$  in Methanol dargestellt. Die großen, nadelförmigen Kristalle wurden in Glaskapillaren eingeschmolzen, da sie sonst bei der Aufnahme Jod abgaben und zerfielen. Auf Laueaufnahmen ist ein konturenreicher Untergrund zu erkennen. Die Substanz kristallisiert rhombisch. Aus Precessionaufnahmen ergaben sich folgende Zellparameter:

$$\begin{aligned} a &= 10.08 \text{ \AA} & (10.1) \\ b &= 14.12 \text{ \AA} & (14.2) \\ c &= 8.29 \text{ \AA} & (8.3) \end{aligned}$$

Die Werte in Klammern sind die von Migchelsen angegebenen Zellparameter.

Zur genaueren Untersuchungen der diffusen Streuung wurden lang belichtete (bis zu 72 Stunden) Precessionaufnahmen der Ebenen  $hk0$  und  $hk\frac{1}{2}$  angefertigt. Die Intensität ist nicht sehr hoch und in der Nähe des Nullpunkts stark geriffelt. Die ungefähre Intensitätsverteilung zeigt Abbildung 13. Man erkennt zwei Scharen paralleler Streifen, die um ca.  $40^\circ$  von der Richtung der  $b^*$ -Achse nach rechts bzw. links abweichen. Außerdem gehen durch den Nullpunkt zwei Streifen, die mit der  $b^*$ -Achse einen Winkel von  $12^\circ$  bzw.  $15^\circ$  bilden. Dazu fehlen aber die höheren Maxima. Stattdessen erscheinen an den Stellen, wo man die höheren Maxima erwarten sollte, zur  $b^*$ -Achse parallele diffuse Streifen, die wahrscheinlich wie im Fall des  $(C_2H_5)_4NI_3(I)$  durch Überlagerung zweier Streifen gebildet werden.

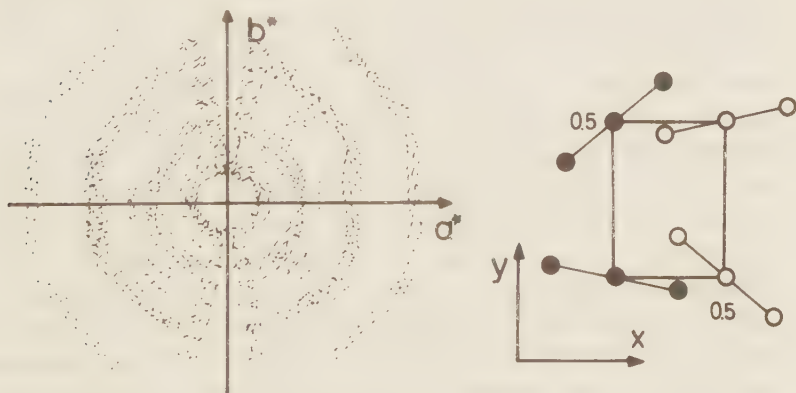


Abb. 13 Der diffuse Untergrund und die Lage der Jodatome für  $(CH_3)_4NI_3$  nach Migchelsen<sup>6)</sup>. Die ausgefüllten Kreise liegen in  $z = 0$ , die leeren in  $z = \frac{1}{2}$ .

Durch die Überlagerungen der verschiedenen Streifen sind der Verlauf und die Form der Streifen nicht so genau zu erkennen. Für das eine Paar liegen die Winkel zwischen  $40$  und  $45^\circ$ , der Mittelwert beträgt  $42^\circ$ . Bei dem anderen Paar kann man die Winkel nur an den beiden Streifen, die durch den Nullpunkt gehen, messen. Der Mittelwert ist  $13.5^\circ$ . Der Abstand der Streifen schwankt zwischen  $0.350$  und  $0.344 \text{ \AA}^{-1}$ . Das ergibt J-J Abstände zwischen  $2.86$  und  $2.91 \text{ \AA}$ . Migchelsen gibt  $2.90$

$\pm 0.03 \text{ \AA}$  für den J-J Abstand an. Die Winkel, die aus der Zeichnung der Struktur <sup>6)</sup> ausgemessen wurden, betragen  $12^\circ$  und  $40^\circ$ . Trotz einiger Abweichungen ist der Zusammenhang zwischen dem diffusen Untergrund und der Struktur zu erkennen.

### 3.3.4. Die diffuse Streuung des $(\text{CH}_3)_4\text{NJCl}_2$

Eine bessere Übereinstimmung ergab sich für  $(\text{CH}_3)_4\text{NJCl}_2$ . Die Struktur dieser Verbindung wurde von Mooney <sup>52)</sup> bestimmt und von Visser und Vos <sup>49)</sup> später verfeinert. Die Verbindung kristallisiert tetragonal. Die zwei Anionen in der Elementarzelle liegen ungefähr in einer Ebene senkrecht zur c-Achse. Die Chloratome sind um  $\pm 0.09 \text{ \AA}$  aus der Ebene herausgehoben. Diese Abweichung bleibt bei der folgenden Betrachtung unberücksichtigt. Die Molekülachsen des Anions haben die gleiche Richtung wie die Flächendiagonale 110 bzw.  $\bar{1}10$ , so daß die beiden Anionen senkrecht aufeinander stehen. Der J-Cl Abstand beträgt  $2.55 \pm 0.02 \text{ \AA}$ . Für die Precessionaufnahmen wurde ein Kristall, der um die Achse 110 rotierte, verwendet. Die Ebene hk0 zeigt zwei Scharen von parallelen Streifen, deren Richtung mit der Achse 110 bzw.  $\bar{1}10$  zusammenfällt. Die Precessionachse, die c-Achse, hat eine Länge von  $0.12 \text{ rlu}$ . Eine Ausblendung der Reflexe der 0. und 1. Schicht ist daher gut möglich. In der Mitte der Aufnahme hebt sich ein Quadrat mit der Kantenlänge  $0.985 \text{ \AA}^{-1}$  ab. Dieser Abstand sollte der reziproke Wert des halben J-Cl Abstands sein, doch ergibt das erste Maximum häufig zu kleine Werte im direkten Raum. Die 2. und 3. Maxima ergeben einen J-J Abstand von  $2.57 \text{ \AA}$ . Die Aussagen über die Form und Orientierung treffen auch in diesem Beispiel zu.

#### 4. Zusammenfassung

Dimethyl- [ 3-dimethylamino-2-aza-propen-(2)-yliden ] -ammonium-trijodid  $C_6H_{14}N_3J_3$  kristallisiert monoklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/m$ . Die Elementarzelle mit den Gitterkonstanten  $a=10.095 \text{ \AA}$ ,  $b=7.120 \text{ \AA}$ ,  $c=10.168 \text{ \AA}$  und  $\beta=104.86^\circ$  enthält zwei Formeleinheiten. Die Kristallstruktur wurde mit Diffraktometerdaten nach der Schweratommethode gelöst. Das Strukturmodell wurde für Jod mit anisotropen, für die Leichtatome mit isotropen Temperaturfaktoren bis zu einem R-Wert von 5 % verfeinert. Die Wasserstoffatome ließen sich nicht lokalisieren.

In der Struktur treten unabhängige Anionen  $J_3^-$  und Kationen  $C_6H_{14}N_3^+$  auf. Engere Kontakte zwischen den Ionen existieren nicht.

Die gefundenen C-N Abstände liegen in den erwarteten Bereichen. HMO-Berechnungen für das Kation ergeben eine ungefähre Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Röntgenstrukturaufklärung. Doch die verschiedenen Rechnungen zeigen, daß die Ergebnisse stark von der Wahl der Heteroparameter abhängen. Eine genauere Bestimmung der Heteroparameter für Homologe dieser Verbindung ist deshalb notwendig, wenn man zuverlässigere Aussagen machen will.

Das Anion ist fast linear ( $179^\circ$ ) und hat zwei unterschiedliche Bindungsabstände (  $2.886$  und  $2.972 \text{ \AA}$  ). Es gelang nicht, die Ungleichheit der Bindungen mit Hilfe des Kristallfeldes zu erklären. Die SCH-MO Berechnung nach einem Modell von Mighelsen <sup>6)</sup>, das schon mit Erfolg auf eine Reihe von Trijodiden angewandt wurde, ergab im Fall des  $C_6H_{14}N_3J_3$  keine sinnvolle Aussage. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich darin, daß die Ladungsdichten des Kations zu ungenau bestimmt wurden.

Neben den Bragg-Reflexen waren auf den Aufnahmen diffuse Streifen zu sehen. Es besteht ein Zusammenhang zwischen dem diffusen Untergrund und der Struktur der Verbindung. Es gibt eine Reihe von Theorien, die das Zustandekommen einer solchen diffusen Streuung mit Hilfe der thermischen Schwingungen oder einer Fehlordnung deuten.

Temperaturschwingungen als Grund der diffusen Streuung,

wie bei einer Reihe von Molekulkristallen, erscheint nicht sehr wahrscheinlich, da auf einer Tieftemperaturaufnahme keine Abnahme der Intensität des diffusen Untergrunds zu beobachten war. Es wurde deshalb versucht, die diffusen Streifen auf den Aufnahmen des  $C_6H_{14}N_3J_3$  mit einer Unordnung der Struktur zu erklären. Die gefundene Modulierung der diffusen Streifen spricht dafür, daß in Richtung der a- und b-Achse größere geordnete Bereiche vorhanden sind. Eine Unordnung durch Verschiebungen in Richtung der c-Achse läßt sich bei Berücksichtigung von Packungsgesichtspunkten gut mit der Kristallstruktur vereinbaren. Der diffuse Untergrund wird weitgehend von der Molekültransformierten und damit von der Struktur der Moleküle bestimmt. In diesem Fall bestimmen die Anionen den diffusen Untergrund. Ihre Molekültransformierten sind sehr einfach gebaut. Daher lassen sich aus der diffusen Streuung Rückschlüsse auf die Form und Orientierung der Anionen ziehen. Die Voraussagen für eine Reihe von Trihalogeniden ( $C_6H_{14}N_3JCl_2$ ,  $(C_2H_5)_4NJ_3(I)$ ,  $(CH_3)_4NJ_3$  und  $(CH_3)_4NJCl_2$ ) stimmen gut mit den Ergebnissen der betreffenden Röntgenstrukturanalysen überein.

Eine genauere Untersuchung der von Parrod und Pornin <sup>1)</sup> beschriebenen Metallkomplexe zeigte, daß es sich bei diesen Verbindungen um Jodokomplexe des Quecksilbers und Kobalts mit dem Kation  $C_6H_{14}N_3^+$  handelt.

5. TABELLE DER BEOBSACHTETEN UND BERECHNETEN STRUKTURFAKTOREN  
ALS UNFOLDBARTE EINGESTUFTE REFLEXE SIND DURCH EINEN STERN  
HINTER DEM FC-WERT GEKENNZEICHNET

| H   | K | L  | 10FO | 10FC | H  | K | L  | 10FO | 10FC | H  | K | L  | 10FO | 10FC  |
|-----|---|----|------|------|----|---|----|------|------|----|---|----|------|-------|
| -12 | 0 | 1  | 168  | -156 | -7 | 0 | 6  | 482  | -485 | -3 | 0 | 10 | 62   | -58   |
| -12 | 0 | 2  | 33   | 17   | -7 | 0 | 7  | 130  | -130 | -3 | 0 | 11 | 76   | -43   |
| -12 | 0 | 3  | 48   | -48  | -7 | 0 | 8  | 157  | -150 | -3 | 0 | 12 | 36   | 7     |
| -12 | 0 | 4  | 111  | -93  | -7 | 0 | 9  | 121  | -123 | -2 | 0 | 2  | 434  | -425  |
| -12 | 0 | 5  | 57   | 50   | -7 | 0 | 10 | 26   | 17*  | -2 | 0 | 3  | 303  | -274  |
| -12 | 0 | 6  | 85   | -85  | -7 | 0 | 11 | 26   | -4*  | -2 | 0 | 4  | 1370 | 1372  |
| -12 | 0 | 7  | 69   | 70   | -7 | 0 | 12 | 64   | 52   | -2 | 0 | 5  | 52   | 60    |
| -11 | 0 | 1  | 51   | -31  | -6 | 0 | 1  | 558  | -511 | -2 | 0 | 6  | 291  | 279   |
| -11 | 0 | 2  | 49   | 38   | -6 | 0 | 2  | 821  | 756  | -2 | 0 | 7  | 668  | 673   |
| -11 | 0 | 3  | 185  | 190  | -6 | 0 | 3  | 23   | -25* | -2 | 0 | 8  | 263  | -252  |
| -11 | 0 | 4  | 211  | -206 | -6 | 0 | 4  | 56   | 49   | -2 | 0 | 9  | 62   | 59    |
| -11 | 0 | 5  | 26   | 20*  | -6 | 0 | 5  | 947  | 935  | -2 | 0 | 10 | 26   | -13*  |
| -11 | 0 | 6  | 54   | -55  | -6 | 0 | 6  | 346  | -326 | -2 | 0 | 11 | 127  | -119  |
| -11 | 0 | 7  | 163  | -147 | -6 | 0 | 7  | 151  | 146  | -2 | 0 | 12 | 26   | -17*  |
| -11 | 0 | 8  | 50   | 40   | -6 | 0 | 8  | 156  | 199  | -1 | 0 | 3  | 489  | -534  |
| -11 | 0 | 9  | 27   | -47* | -6 | 0 | 9  | 252  | -254 | -1 | 0 | 4  | 325  | -377  |
| -10 | 0 | 1  | 25   | -5*  | -6 | 0 | 10 | 41   | -34  | -1 | 0 | 5  | 428  | -412  |
| -10 | 0 | 2  | 84   | -91  | -6 | 0 | 11 | 64   | -64  | -1 | 0 | 6  | 164  | -160  |
| -10 | 0 | 3  | 411  | 432  | -6 | 0 | 12 | 69   | -66  | -1 | 0 | 7  | 505  | 490   |
| -10 | 0 | 4  | 59   | -64  | -5 | 0 | 1  | 32   | -52  | -1 | 0 | 8  | 56   | 61    |
| -10 | 0 | 5  | 55   | -47  | -5 | 0 | 2  | 936  | -899 | -1 | 0 | 9  | 41   | 46    |
| -10 | 0 | 6  | 221  | 233  | -5 | 0 | 3  | 438  | -402 | -1 | 0 | 10 | 199  | 203   |
| -10 | 0 | 7  | 187  | -173 | -5 | 0 | 4  | 475  | -458 | -1 | 0 | 12 | 26   | 7*    |
| -10 | 0 | 8  | 49   | 20   | -5 | 0 | 5  | 263  | 261  | -1 | 0 | 11 | 47   | -60   |
| -10 | 0 | 9  | 64   | -55  | -5 | 0 | 6  | 162  | 147  | 0  | 0 | 3  | 1162 | 1201  |
| -10 | 0 | 10 | 86   | -103 | -5 | 0 | 7  | 154  | 147  | 0  | 0 | 4  | 1115 | -1142 |
| -9  | 0 | 1  | 49   | -43  | -5 | 0 | 8  | 339  | 414  | 0  | 0 | 5  | 274  | -280  |
| -9  | 0 | 2  | 220  | -224 | -5 | 0 | 9  | 42   | -22  | 0  | 0 | 6  | 75   | -86   |
| -9  | 0 | 3  | 61   | 31   | -5 | 0 | 10 | 47   | 45   | 0  | 0 | 7  | 364  | -369  |
| -9  | 0 | 4  | 23   | 30*  | -5 | 0 | 11 | 53   | 72   | 0  | 0 | 8  | 100  | -104  |
| -9  | 0 | 5  | 68   | -72  | -5 | 0 | 12 | 70   | -65  | 0  | 0 | 9  | 44   | -49   |
| -9  | 0 | 6  | 292  | 319  | -4 | 0 | 1  | 1344 | 1441 | 0  | 0 | 10 | 73   | 65    |
| -9  | 0 | 7  | 66   | 56   | -4 | 0 | 2  | 937  | -952 | 0  | 0 | 11 | 27   | 2*    |
| -9  | 0 | 8  | 33   | 33   | -4 | 0 | 3  | 177  | -186 | 0  | 0 | 12 | 30   | 27    |
| -9  | 0 | 9  | 137  | 146  | -4 | 0 | 4  | 30   | -13  | 1  | 0 | 3  | 1885 | 1955  |
| -9  | 0 | 10 | 74   | -77  | -4 | 0 | 5  | 849  | -860 | 1  | 0 | 4  | 120  | -118  |
| -9  | 0 | 11 | 31   | -13  | -4 | 0 | 6  | 127  | -116 | 1  | 0 | 5  | 97   | 108   |
| -8  | 0 | 1  | 23   | -18  | -4 | 0 | 7  | 232  | -240 | 1  | 0 | 6  | 583  | 588   |
| -8  | 0 | 2  | 232  | 233  | -4 | 0 | 8  | 46   | 35   | 1  | 0 | 7  | 408  | -419  |
| -8  | 0 | 3  | 587  | -585 | -4 | 0 | 9  | 24   | 19*  | 1  | 0 | 8  | 200  | -199  |
| -8  | 0 | 4  | 101  | -101 | -4 | 0 | 10 | 85   | 91   | 1  | 0 | 9  | 25   | 33*   |
| -8  | 0 | 5  | 195  | -197 | -4 | 0 | 11 | 139  | 136  | 1  | 0 | 10 | 103  | -111  |
| -8  | 0 | 6  | 103  | -90  | -4 | 0 | 12 | 29   | 12*  | 1  | 0 | 11 | 26   | -17*  |
| -8  | 0 | 7  | 30   | 2    | -3 | 0 | 1  | 1710 | 1817 | 1  | 0 | 12 | 26   | 1*    |
| -8  | 0 | 8  | 28   | -40  | -3 | 0 | 2  | 17   | 34*  | 2  | 0 | 1  | 875  | -877  |
| -8  | 0 | 9  | 151  | 160  | -3 | 0 | 3  | 208  | 221  | 2  | 0 | 2  | 796  | -795  |
| -8  | 0 | 10 | 28   | 39   | -3 | 0 | 4  | 1439 | 1442 | 2  | 0 | 3  | 625  | 592   |
| -8  | 0 | 11 | 40   | 37   | -3 | 0 | 5  | 468  | -481 | 2  | 0 | 4  | 349  | -329  |
| -7  | 0 | 2  | 1005 | 989  | -3 | 0 | 6  | 153  | -129 | 2  | 0 | 5  | 60   | -63   |
| -7  | 0 | 3  | 283  | -280 | -3 | 0 | 7  | 22   | 45*  | 2  | 0 | 6  | 677  | 683   |
| -7  | 0 | 4  | 123  | 105  | -3 | 0 | 8  | 413  | -408 | 2  | 0 | 7  | 160  | -163  |
| -7  | 0 | 5  | 202  | 199  | -3 | 0 | 9  | 43   | -46  | 2  | 0 | 8  | 126  | 138   |

| H | K | L  | 10FO | 10FC | H   | K | L  | 10FO | 10FC | H  | K | L  | 10FO | 10FC  |
|---|---|----|------|------|-----|---|----|------|------|----|---|----|------|-------|
| 2 | 0 | 9  | 184  | 184  | 8   | 0 | 0  | 243  | -247 | -9 | 1 | 4  | 57   | 46    |
| 2 | 0 | 10 | 107  | -116 | 8   | 0 | 1  | 756  | 729  | -9 | 1 | 5  | 105  | -102  |
| 2 | 0 | 11 | 27   | -8*  | 8   | 0 | 2  | 134  | -140 | -9 | 1 | 6  | 232  | -224  |
| 3 | 0 | 0  | 464  | -400 | 8   | 0 | 3  | 25   | -33* | -9 | 1 | 7  | 155  | 154   |
| 3 | 0 | 1  | 356  | -316 | 8   | 0 | 4  | 317  | 304  | -9 | 1 | 8  | 25   | 4*    |
| 3 | 0 | 2  | 251  | 249  | 8   | 0 | 5  | 139  | -150 | -9 | 1 | 9  | 78   | 80    |
| 3 | 0 | 3  | 986  | -943 | 8   | 0 | 6  | 27   | -24* | -9 | 1 | 10 | 68   | 68    |
| 3 | 0 | 4  | 472  | -434 | 8   | 0 | 7  | 58   | 47   | -9 | 1 | 11 | 27   | 25*   |
| 3 | 0 | 5  | 234  | -208 | 9   | 0 | 0  | 254  | -262 | -8 | 1 | 1  | 135  | 128   |
| 3 | 0 | 6  | 34   | 12   | 9   | 0 | 1  | 63   | 95   | -8 | 1 | 2  | 614  | 612   |
| 3 | 0 | 7  | 83   | -88  | 9   | 0 | 2  | 71   | -72  | -8 | 1 | 3  | 293  | -257  |
| 3 | 0 | 8  | 31   | 56   | 9   | 0 | 3  | 122  | -121 | -8 | 1 | 4  | 79   | 71    |
| 3 | 0 | 9  | 156  | 140  | 9   | 0 | 4  | 235  | 250  | -8 | 1 | 5  | 184  | 189   |
| 3 | 0 | 10 | 28   | -32  | 9   | 0 | 5  | 55   | -43  | -8 | 1 | 6  | 538  | -526  |
| 3 | 0 | 11 | 31   | 16   | 9   | 0 | 6  | 32   | -20  | -8 | 1 | 7  | 97   | 68    |
| 4 | 0 | 0  | 60   | -37  | 10  | 0 | 0  | 113  | 115  | -8 | 1 | 8  | 106  | -105  |
| 4 | 0 | 1  | 59   | -55  | 10  | 0 | 1  | 171  | -176 | -8 | 1 | 9  | 144  | -160  |
| 4 | 0 | 2  | 1499 | 1929 | 10  | 0 | 2  | 26   | -12* | -8 | 1 | 10 | 79   | 72    |
| 4 | 0 | 3  | 537  | -508 | 10  | 0 | 3  | 61   | -64  | -8 | 1 | 11 | 26   | -21*  |
| 4 | 0 | 4  | 57   | -54  | 10  | 0 | 4  | 31   | 19   | -7 | 1 | 1  | 62   | -44   |
| 4 | 0 | 5  | 269  | -255 | 10  | 0 | 5  | 46   | -43  | -7 | 1 | 2  | 59   | 63    |
| 4 | 0 | 6  | 330  | -343 | 11  | 0 | 0  | 266  | 273  | -7 | 1 | 3  | 279  | 266   |
| 4 | 0 | 7  | 78   | -66  | 11  | 0 | 1  | 68   | -71  | -7 | 1 | 4  | 135  | 136   |
| 4 | 0 | 8  | 39   | -51  | 11  | 0 | 2  | 29   | -32  | -7 | 1 | 5  | 523  | 536   |
| 4 | 0 | 9  | 45   | -27  | 11  | 0 | 3  | 100  | 93   | -7 | 1 | 6  | 73   | 51    |
| 4 | 0 | 10 | 27   | -17* | 12  | 0 | 0  | 94   | 105  | -7 | 1 | 7  | 23   | -1*   |
| 5 | 0 | 0  | 310  | -302 | 12  | 0 | 1  | 28   | 1*   | -7 | 1 | 8  | 52   | 76    |
| 5 | 0 | 1  | 639  | -631 | -12 | 1 | 1  | 42   | -48  | -7 | 1 | 9  | 232  | -242  |
| 5 | 0 | 2  | 787  | 773  | -12 | 1 | 2  | 28   | -10  | -7 | 1 | 10 | 26   | -29*  |
| 5 | 0 | 3  | 38   | -16  | -12 | 1 | 3  | 131  | 149  | -7 | 1 | 11 | 26   | -36*  |
| 5 | 0 | 4  | 33   | -56  | -12 | 1 | 4  | 184  | -201 | -7 | 1 | 12 | 56   | -62   |
| 5 | 0 | 5  | 651  | 644  | -12 | 1 | 5  | 27   | 23*  | -6 | 1 | 1  | 97   | 91    |
| 5 | 0 | 6  | 163  | -171 | -12 | 1 | 6  | 27   | 1*   | -6 | 1 | 2  | 1048 | -1047 |
| 5 | 0 | 7  | 24   | -8*  | -12 | 1 | 7  | 123  | -130 | -6 | 1 | 3  | 122  | 109   |
| 5 | 0 | 8  | 138  | 128  | -11 | 1 | 1  | 69   | 70   | -6 | 1 | 4  | 27   | -20   |
| 5 | 0 | 9  | 92   | -101 | -11 | 1 | 2  | 26   | -21* | -6 | 1 | 5  | 101  | -98   |
| 5 | 0 | 10 | 28   | -15* | -11 | 1 | 3  | 171  | 177  | -6 | 1 | 6  | 264  | 254   |
| 6 | 0 | 0  | 288  | -264 | -11 | 1 | 4  | 26   | 21*  | -6 | 1 | 7  | 90   | 87    |
| 6 | 0 | 1  | 293  | -290 | -11 | 1 | 5  | 47   | 26   | -6 | 1 | 8  | 259  | 266   |
| 6 | 0 | 2  | 261  | -248 | -11 | 1 | 6  | 109  | 123  | -6 | 1 | 9  | 32   | 37    |
| 6 | 0 | 3  | 165  | -168 | -11 | 1 | 7  | 124  | -137 | -6 | 1 | 10 | 61   | 49    |
| 6 | 0 | 4  | 153  | -149 | -11 | 1 | 8  | 27   | -10* | -6 | 1 | 11 | 26   | 24*   |
| 6 | 0 | 5  | 266  | 276  | -11 | 1 | 9  | 30   | -4   | -6 | 1 | 12 | 64   | -65   |
| 6 | 0 | 6  | 64   | -54  | -10 | 1 | 1  | 68   | 54   | -5 | 1 | 1  | 1108 | 1109  |
| 6 | 0 | 7  | 25   | -9*  | -10 | 1 | 2  | 50   | -41  | -5 | 1 | 2  | 933  | -959  |
| 6 | 0 | 8  | 162  | 151  | -10 | 1 | 3  | 214  | -203 | -5 | 1 | 3  | 21   | -30   |
| 6 | 0 | 9  | 38   | -44  | -10 | 1 | 4  | 181  | 176  | -5 | 1 | 4  | 32   | -17   |
| 7 | 0 | 0  | 99   | -111 | -10 | 1 | 5  | 26   | -20  | -5 | 1 | 5  | 989  | -995  |
| 7 | 0 | 1  | 627  | 600  | -10 | 1 | 6  | 168  | 174  | -5 | 1 | 6  | 73   | -86   |
| 7 | 0 | 2  | 175  | -165 | -10 | 1 | 7  | 66   | 65   | -5 | 1 | 7  | 79   | -73   |
| 7 | 0 | 3  | 145  | -157 | -10 | 1 | 8  | 44   | 42   | -5 | 1 | 8  | 81   | -91   |
| 7 | 0 | 4  | 50   | 25   | -10 | 1 | 9  | 74   | 90   | -5 | 1 | 9  | 189  | 177   |
| 7 | 0 | 5  | 120  | -122 | -10 | 1 | 10 | 57   | -55  | -5 | 1 | 10 | 30   | 28    |
| 7 | 0 | 6  | 95   | -94  | -9  | 1 | 1  | 37   | 29   | -5 | 1 | 11 | 61   | 76    |
| 7 | 0 | 7  | 29   | -7*  | -9  | 1 | 2  | 194  | 187  | -5 | 1 | 12 | 30   | 24*   |
| 7 | 0 | 8  | 53   | 49   | -9  | 1 | 3  | 522  | -505 | -4 | 1 | 1  | 1234 | 1230  |

| H  | K | L  | 10FO | 10FC  | H | K | L  | 10FO | 10FC  | H   | K | L  | 10FO | 10FC |
|----|---|----|------|-------|---|---|----|------|-------|-----|---|----|------|------|
| -4 | 1 | 2  | 18   | 3*    | 0 | 1 | 12 | 27   | -8*   | 5   | 1 | 9  | 49   | -48  |
| -4 | 1 | 3  | 312  | 336   | 1 | 1 | 2  | 275  | -286  | 5   | 1 | 10 | 30   | 29   |
| -4 | 1 | 4  | 355  | 332   | 1 | 1 | 3  | 220  | -527  | 6   | 1 | 0  | 175  | 160  |
| -4 | 1 | 5  | 746  | -734  | 1 | 1 | 4  | 309  | 287   | 6   | 1 | 1  | 775  | 788  |
| -4 | 1 | 6  | 116  | 100   | 1 | 1 | 5  | 341  | 349   | 6   | 1 | 2  | 843  | -865 |
| -4 | 1 | 7  | 26   | 25    | 1 | 1 | 6  | 531  | 537   | 6   | 1 | 3  | 22   | 29*  |
| -4 | 1 | 8  | 546  | -553  | 1 | 1 | 7  | 25   | 29*   | 6   | 1 | 4  | 97   | 102  |
| -4 | 1 | 9  | 24   | -14*  | 1 | 1 | 8  | 94   | 91    | 6   | 1 | 5  | 391  | -395 |
| -4 | 1 | 10 | 48   | -59   | 1 | 1 | 9  | 101  | 104   | 6   | 1 | 6  | 39   | 41   |
| -4 | 1 | 11 | 29   | -42*  | 1 | 1 | 10 | 128  | -128  | 6   | 1 | 7  | 25   | 25*  |
| -4 | 1 | 12 | 54   | 55    | 1 | 1 | 11 | 26   | 8*    | 6   | 1 | 8  | 40   | -33  |
| -3 | 1 | 1  | 1310 | -1287 | 1 | 1 | 12 | 26   | -2*   | 6   | 1 | 9  | 46   | 14   |
| -3 | 1 | 2  | 39   | 47    | 2 | 1 | 0  | 1421 | -1458 | 7   | 1 | 0  | 93   | -87  |
| -3 | 1 | 3  | 272  | 220   | 2 | 1 | 1  | 159  | -153  | 7   | 1 | 1  | 527  | 544  |
| -3 | 1 | 4  | 615  | 591   | 2 | 1 | 2  | 739  | 704   | 7   | 1 | 2  | 108  | -78  |
| -3 | 1 | 5  | 186  | 191   | 2 | 1 | 3  | 1536 | -1548 | 7   | 1 | 3  | 83   | 66   |
| -3 | 1 | 6  | 356  | 371   | 2 | 1 | 4  | 47   | -70   | 7   | 1 | 4  | 389  | 380  |
| -3 | 1 | 7  | 435  | 429   | 2 | 1 | 5  | 20   | 13*   | 7   | 1 | 5  | 238  | -262 |
| -3 | 1 | 8  | 175  | -187  | 2 | 1 | 6  | 378  | -380  | 7   | 1 | 6  | 36   | 21   |
| -3 | 1 | 9  | 23   | 5*    | 2 | 1 | 7  | 57   | 104   | 7   | 1 | 7  | 61   | 54   |
| -3 | 1 | 10 | 25   | 32*   | 2 | 1 | 8  | 38   | 35    | 7   | 1 | 8  | 118  | -123 |
| -3 | 1 | 11 | 140  | -154  | 2 | 1 | 9  | 90   | 89    | 8   | 1 | 0  | 98   | -83  |
| -3 | 1 | 12 | 27   | 3*    | 2 | 1 | 10 | 29   | 27*   | 8   | 1 | 1  | 203  | -204 |
| -2 | 1 | 1  | 2362 | -2592 | 2 | 1 | 11 | 43   | 46    | 8   | 1 | 2  | 86   | 96   |
| -2 | 1 | 2  | 316  | -284  | 3 | 1 | 0  | 97   | 64    | 8   | 1 | 3  | 43   | 25   |
| -2 | 1 | 3  | 285  | -230  | 3 | 1 | 1  | 517  | 449   | 8   | 1 | 4  | 148  | 152  |
| -2 | 1 | 4  | 1290 | -1286 | 3 | 1 | 2  | 1423 | 1435  | 8   | 1 | 5  | 47   | -5   |
| -2 | 1 | 5  | 390  | 355   | 3 | 1 | 3  | 530  | -555  | 8   | 1 | 6  | 53   | 47   |
| -2 | 1 | 6  | 55   | 52    | 3 | 1 | 4  | 20   | 19*   | 8   | 1 | 7  | 91   | 83   |
| -2 | 1 | 7  | 126  | 124   | 3 | 1 | 5  | 257  | 269   | 9   | 1 | 0  | 283  | 278  |
| -2 | 1 | 8  | 191  | 197   | 3 | 1 | 6  | 663  | -677  | 9   | 1 | 1  | 318  | -331 |
| -2 | 1 | 9  | 166  | 173   | 3 | 1 | 7  | 25   | -41   | 9   | 1 | 2  | 55   | -60  |
| -2 | 1 | 10 | 127  | 121   | 3 | 1 | 8  | 57   | 59    | 9   | 1 | 3  | 39   | 38   |
| -2 | 1 | 11 | 30   | -28*  | 3 | 1 | 9  | 152  | -137  | 9   | 1 | 4  | 140  | -127 |
| -2 | 1 | 12 | 27   | 7*    | 3 | 1 | 10 | 28   | 27*   | 9   | 1 | 5  | 27   | 17*  |
| -1 | 1 | 2  | 291  | 301   | 3 | 1 | 11 | 27   | 10*   | 9   | 1 | 6  | 27   | 28*  |
| -1 | 1 | 3  | 1151 | 1136  | 4 | 1 | 0  | 62   | -60   | 10  | 1 | 0  | 379  | 376  |
| -1 | 1 | 4  | 1360 | -1357 | 4 | 1 | 1  | 38   | -30   | 10  | 1 | 1  | 141  | -141 |
| -1 | 1 | 5  | 152  | -138  | 4 | 1 | 2  | 404  | 460   | 10  | 1 | 2  | 26   | -5*  |
| -1 | 1 | 6  | 20   | -29*  | 4 | 1 | 3  | 32   | -37   | 10  | 1 | 3  | 160  | 153  |
| -1 | 1 | 7  | 565  | -612  | 4 | 1 | 4  | 230  | 254   | 10  | 1 | 4  | 151  | -157 |
| -1 | 1 | 8  | 37   | 49    | 4 | 1 | 5  | 508  | 518   | 10  | 1 | 5  | 28   | 17*  |
| -1 | 1 | 9  | 73   | 76    | 4 | 1 | 6  | 235  | -235  | 11  | 1 | 0  | 64   | 71   |
| -1 | 1 | 10 | 28   | -19   | 4 | 1 | 7  | 68   | 70    | 11  | 1 | 1  | 27   | -9*  |
| -1 | 1 | 11 | 61   | 71    | 4 | 1 | 8  | 100  | 89    | 11  | 1 | 2  | 27   | -4*  |
| -1 | 1 | 12 | 43   | 38    | 4 | 1 | 9  | 163  | -171  | 11  | 1 | 3  | 123  | 128  |
| 0  | 1 | 2  | 860  | 816   | 4 | 1 | 10 | 27   | 12*   | 12  | 1 | 0  | 141  | -140 |
| 0  | 1 | 3  | 1504 | 1502  | 5 | 1 | 0  | 357  | -351  | 12  | 1 | 1  | 35   | 21   |
| 0  | 1 | 4  | 179  | -198  | 5 | 1 | 1  | 165  | 166   | -12 | 2 | 1  | 144  | 138  |
| 0  | 1 | 5  | 313  | 329   | 5 | 1 | 2  | 861  | -826  | -12 | 2 | 2  | 26   | -18* |
| 0  | 1 | 6  | 400  | 406   | 5 | 1 | 3  | 141  | -130  | -12 | 2 | 3  | 32   | 43   |
| 0  | 1 | 7  | 515  | -525  | 5 | 1 | 4  | 63   | 73    | -12 | 2 | 4  | 90   | 81   |
| 0  | 1 | 8  | 111  | 124   | 5 | 1 | 5  | 46   | -18   | -12 | 2 | 5  | 52   | -47  |
| 0  | 1 | 9  | 88   | -91   | 5 | 1 | 6  | 25   | 12*   | -12 | 2 | 6  | 76   | 77   |
| 0  | 1 | 10 | 181  | -184  | 5 | 1 | 7  | 130  | 144   | -11 | 2 | 1  | 85   | 81   |
| 0  | 1 | 11 | 27   | 19*   | 5 | 1 | 8  | 85   | 81    | -11 | 2 | 2  | 26   | -26* |

| H   | K | L  | 10FO | 10FC | H  | K | L  | 10FO | 10FC  | H  | K | L  | 10FO | 10FC  |
|-----|---|----|------|------|----|---|----|------|-------|----|---|----|------|-------|
| -11 | 2 | 3  | 165  | -166 | -6 | 2 | 8  | 180  | -174  | -1 | 2 | 4  | 323  | 325   |
| -11 | 2 | 4  | 195  | 182  | -6 | 2 | 9  | 230  | 222   | -1 | 2 | 5  | 343  | 325   |
| -11 | 2 | 5  | 27   | -21  | -6 | 2 | 10 | 25   | 27*   | -1 | 2 | 6  | 149  | 145   |
| -11 | 2 | 6  | 55   | 48   | -6 | 2 | 11 | 60   | 56    | -1 | 2 | 7  | 432  | -419  |
| -11 | 2 | 7  | 144  | 129  | -6 | 2 | 12 | 64   | 58    | -1 | 2 | 8  | 43   | -54   |
| -11 | 2 | 8  | 50   | -37  | -5 | 2 | 1  | 41   | 54    | -1 | 2 | 9  | 24   | -36*  |
| -10 | 2 | 1  | 24   | 1*   | -5 | 2 | 2  | 761  | 753   | -1 | 2 | 10 | 180  | -178  |
| -10 | 2 | 2  | 75   | 86   | -5 | 2 | 3  | 328  | 314   | -1 | 2 | 11 | 56   | 53    |
| -10 | 2 | 3  | 364  | -380 | -5 | 2 | 4  | 397  | 398   | -1 | 2 | 12 | 32   | -6    |
| -10 | 2 | 4  | 57   | 58   | -5 | 2 | 5  | 232  | -227  | 0  | 2 | 1  | 408  | 332   |
| -10 | 2 | 5  | 56   | -38  | -5 | 2 | 6  | 136  | -128  | 0  | 2 | 2  | 76   | 51    |
| -10 | 2 | 6  | 202  | -206 | -5 | 2 | 7  | 123  | -118  | 0  | 2 | 3  | 924  | -985  |
| -10 | 2 | 7  | 163  | 158  | -5 | 2 | 8  | 356  | -359  | 0  | 2 | 4  | 835  | 956   |
| -10 | 2 | 8  | 36   | -20  | -5 | 2 | 9  | 25   | -22*  | 0  | 2 | 5  | 242  | 223   |
| -10 | 2 | 9  | 69   | 48   | -5 | 2 | 10 | 36   | -38   | 0  | 2 | 6  | 84   | 78    |
| -10 | 2 | 10 | 83   | 90   | -5 | 2 | 11 | 45   | -64   | 0  | 2 | 7  | 313  | 315   |
| -9  | 2 | 1  | 45   | 28   | -5 | 2 | 12 | 60   | 57    | 0  | 2 | 8  | 92   | 83    |
| -9  | 2 | 2  | 199  | 199  | -4 | 2 | 1  | 1152 | -1218 | 0  | 2 | 9  | 28   | 46    |
| -9  | 2 | 3  | 31   | -28  | -4 | 2 | 2  | 782  | 807   | 0  | 2 | 10 | 57   | -58   |
| -9  | 2 | 4  | 24   | -30* | -4 | 2 | 3  | 143  | 142   | 0  | 2 | 11 | 27   | -2*   |
| -9  | 2 | 5  | 59   | 69   | -4 | 2 | 4  | 20   | 12*   | 0  | 2 | 12 | 27   | -23*  |
| -9  | 2 | 6  | 256  | -279 | -4 | 2 | 5  | 748  | 732   | 1  | 2 | 0  | 651  | -694  |
| -9  | 2 | 7  | 61   | -48  | -4 | 2 | 6  | 91   | 89    | 1  | 2 | 1  | 132  | 135   |
| -9  | 2 | 8  | 27   | -26  | -4 | 2 | 7  | 205  | 212   | 1  | 2 | 2  | 144  | 162   |
| -9  | 2 | 9  | 115  | -128 | -4 | 2 | 8  | 43   | -31   | 1  | 2 | 3  | 1406 | -1626 |
| -9  | 2 | 10 | 71   | 68   | -4 | 2 | 9  | 24   | -18*  | 1  | 2 | 4  | 124  | 112   |
| -8  | 2 | 1  | 22   | 10*  | -4 | 2 | 10 | 78   | -76   | 1  | 2 | 5  | 84   | -90   |
| -8  | 2 | 2  | 216  | -201 | -4 | 2 | 11 | 126  | -118  | 1  | 2 | 6  | 500  | -504  |
| -8  | 2 | 3  | 506  | 508  | -4 | 2 | 12 | 28   | -10*  | 1  | 2 | 7  | 360  | 363   |
| -8  | 2 | 4  | 72   | 77   | -3 | 2 | 1  | 1387 | -1506 | 1  | 2 | 8  | 170  | 168   |
| -8  | 2 | 5  | 167  | 174  | -3 | 2 | 2  | 17   | -16*  | 1  | 2 | 9  | 25   | -29*  |
| -8  | 2 | 6  | 79   | 77   | -3 | 2 | 3  | 170  | -177  | 1  | 2 | 10 | 98   | 97    |
| -8  | 2 | 7  | 24   | -6*  | -3 | 2 | 4  | 1134 | -1210 | 1  | 2 | 11 | 26   | 13*   |
| -8  | 2 | 8  | 24   | 39*  | -3 | 2 | 5  | 411  | 421   | 2  | 2 | 0  | 958  | 1041  |
| -8  | 2 | 9  | 127  | -141 | -3 | 2 | 6  | 113  | 101   | 2  | 2 | 1  | 644  | 672   |
| -8  | 2 | 10 | 29   | -33  | -3 | 2 | 7  | 29   | -39   | 2  | 2 | 2  | 644  | 661   |
| -8  | 2 | 11 | 31   | -31  | -3 | 2 | 8  | 359  | 352   | 2  | 2 | 3  | 484  | -483  |
| -7  | 2 | 1  | 56   | 34   | -3 | 2 | 9  | 24   | 35*   | 2  | 2 | 4  | 282  | 261   |
| -7  | 2 | 2  | 845  | -852 | -3 | 2 | 10 | 61   | 52    | 2  | 2 | 5  | 57   | 61    |
| -7  | 2 | 3  | 260  | 249  | -3 | 2 | 11 | 40   | 37    | 2  | 2 | 6  | 595  | -587  |
| -7  | 2 | 4  | 105  | -92  | -3 | 2 | 12 | 27   | -7*   | 2  | 2 | 7  | 140  | 142   |
| -7  | 2 | 5  | 183  | -174 | -2 | 2 | 1  | 26   | 22    | 2  | 2 | 8  | 113  | -119  |
| -7  | 2 | 6  | 423  | 421  | -2 | 2 | 2  | 337  | 324   | 2  | 2 | 9  | 171  | -160  |
| -7  | 2 | 7  | 106  | 106  | -2 | 2 | 3  | 269  | 254   | 2  | 2 | 10 | 96   | 102   |
| -7  | 2 | 8  | 140  | 131  | -2 | 2 | 4  | 1104 | -1148 | 2  | 2 | 11 | 26   | 6*    |
| -7  | 2 | 9  | 114  | 107  | -2 | 2 | 5  | 35   | -43   | 3  | 2 | 0  | 376  | 356   |
| -7  | 2 | 10 | 29   | -16  | -2 | 2 | 6  | 229  | -226  | 3  | 2 | 1  | 254  | 243   |
| -7  | 2 | 11 | 26   | 5*   | -2 | 2 | 7  | 579  | -579  | 3  | 2 | 2  | 218  | -211  |
| -7  | 2 | 12 | 44   | -45  | -2 | 2 | 8  | 238  | 220   | 3  | 2 | 3  | 780  | 791   |
| -6  | 2 | 1  | 472  | 445  | -2 | 2 | 9  | 56   | -53   | 3  | 2 | 4  | 363  | 349   |
| -6  | 2 | 2  | 677  | -644 | -2 | 2 | 10 | 26   | 11*   | 3  | 2 | 5  | 205  | 184   |
| -6  | 2 | 3  | 22   | 17   | -2 | 2 | 11 | 109  | 104   | 3  | 2 | 6  | 26   | -11*  |
| -6  | 2 | 4  | 22   | -31  | -2 | 2 | 12 | 26   | 13*   | 3  | 2 | 7  | 73   | 72    |
| -6  | 2 | 5  | 800  | -804 | -1 | 2 | 1  | 801  | 835   | 3  | 2 | 8  | 44   | -47   |
| -6  | 2 | 6  | 294  | 284  | -1 | 2 | 2  | 454  | 465   | 3  | 2 | 9  | 126  | -123  |
| -6  | 2 | 7  | 139  | -126 | -1 | 2 | 3  | 457  | 454   | 3  | 2 | 10 | 28   | 28*   |

| H | K | L  | 10FO | 10FC  | H   | K | L  | 10FO | 10FC | H  | K | L  | 10FO | 10FC |
|---|---|----|------|-------|-----|---|----|------|------|----|---|----|------|------|
| 3 | 2 | 11 | 26   | -13*  | 10  | 2 | 0  | 101  | -102 | -7 | 3 | 5  | 398  | -405 |
| 4 | 2 | 0  | 18   | 28*   | 10  | 2 | 1  | 155  | 156  | -7 | 3 | 6  | 40   | -35  |
| 4 | 2 | 1  | 49   | 55    | 10  | 2 | 2  | 26   | 5*   | -7 | 3 | 7  | 24   | 7*   |
| 4 | 2 | 2  | 1177 | -1294 | 10  | 2 | 3  | 64   | 57   | -7 | 3 | 8  | 43   | -63  |
| 4 | 2 | 3  | 456  | 438   | 10  | 2 | 4  | 29   | -16* | -7 | 3 | 9  | 186  | 186  |
| 4 | 2 | 4  | 39   | 40    | 11  | 2 | 0  | 226  | -238 | -7 | 3 | 10 | 27   | 20*  |
| 4 | 2 | 5  | 234  | -219  | 11  | 2 | 1  | 65   | 64   | -7 | 3 | 11 | 42   | 26   |
| 4 | 2 | 6  | 292  | 298   | 11  | 2 | 2  | 27   | 26*  | -6 | 3 | 1  | 76   | -70  |
| 4 | 2 | 7  | 64   | 51    | 11  | 2 | 3  | 90   | -82  | -6 | 3 | 2  | 774  | 771  |
| 4 | 2 | 8  | 61   | 47    | 12  | 2 | 0  | 88   | -92  | -6 | 3 | 3  | 104  | -103 |
| 4 | 2 | 9  | 32   | 23    | -12 | 3 | 1  | 37   | 37   | -6 | 3 | 4  | 24   | 32   |
| 4 | 2 | 10 | 27   | 14*   | -12 | 3 | 2  | 28   | 11*  | -6 | 3 | 5  | 79   | 70   |
| 5 | 2 | 0  | 242  | 236   | -12 | 3 | 3  | 110  | -119 | -6 | 3 | 6  | 209  | -196 |
| 5 | 2 | 1  | 535  | 544   | -12 | 3 | 4  | 155  | 157  | -6 | 3 | 7  | 44   | -48  |
| 5 | 2 | 2  | 653  | -661  | -12 | 3 | 5  | 34   | -20  | -6 | 3 | 8  | 205  | -204 |
| 5 | 2 | 3  | 21   | 13*   | -11 | 3 | 1  | 56   | -54  | -6 | 3 | 9  | 41   | -27  |
| 5 | 2 | 4  | 40   | 54    | -11 | 3 | 2  | 32   | 25   | -6 | 3 | 10 | 44   | -34  |
| 5 | 2 | 5  | 563  | -556  | -11 | 3 | 3  | 126  | -136 | -6 | 3 | 11 | 27   | -20* |
| 5 | 2 | 6  | 141  | 150   | -11 | 3 | 4  | 27   | -15* | -5 | 3 | 1  | 810  | -811 |
| 5 | 2 | 7  | 24   | 7*    | -11 | 3 | 5  | 27   | -15* | -5 | 3 | 2  | 697  | 703  |
| 5 | 2 | 8  | 117  | -111  | -11 | 3 | 6  | 49   | -97  | -5 | 3 | 3  | 19   | 13*  |
| 5 | 2 | 9  | 81   | 86    | -11 | 3 | 7  | 92   | 106  | -5 | 3 | 4  | 21   | -0*  |
| 6 | 2 | 0  | 217  | 208   | -10 | 3 | 1  | 53   | -50  | -5 | 3 | 5  | 722  | 731  |
| 6 | 2 | 1  | 250  | 251   | -10 | 3 | 2  | 26   | 35*  | -5 | 3 | 6  | 48   | 46   |
| 6 | 2 | 2  | 220  | 215   | -10 | 3 | 3  | 166  | 156  | -5 | 3 | 7  | 63   | 57   |
| 6 | 2 | 3  | 132  | 133   | -10 | 3 | 4  | 147  | -142 | -5 | 3 | 8  | 68   | 68   |
| 6 | 2 | 4  | 141  | 135   | -10 | 3 | 5  | 37   | 25   | -5 | 3 | 9  | 147  | -137 |
| 6 | 2 | 5  | 231  | -239  | -10 | 3 | 6  | 138  | -135 | -5 | 3 | 10 | 25   | -15* |
| 6 | 2 | 6  | 56   | 45    | -10 | 3 | 7  | 43   | -47  | -5 | 3 | 11 | 60   | -58  |
| 6 | 2 | 7  | 25   | 11*   | -10 | 3 | 8  | 37   | -28  | -5 | 3 | 12 | 30   | -18* |
| 6 | 2 | 8  | 141  | -131  | -10 | 3 | 9  | 75   | -71  | -4 | 3 | 1  | 864  | -863 |
| 6 | 2 | 9  | 33   | 38    | -9  | 3 | 1  | 34   | -22  | -4 | 3 | 2  | 20   | -14* |
| 7 | 2 | 0  | 93   | 94    | -9  | 3 | 2  | 156  | -146 | -4 | 3 | 3  | 233  | -218 |
| 7 | 2 | 1  | 531  | -517  | -9  | 3 | 3  | 400  | 386  | -4 | 3 | 4  | 707  | -688 |
| 7 | 2 | 2  | 168  | 143   | -9  | 3 | 4  | 65   | -46  | -4 | 3 | 5  | 540  | 537  |
| 7 | 2 | 3  | 125  | 129   | -9  | 3 | 5  | 73   | 79   | -4 | 3 | 6  | 84   | -74  |
| 7 | 2 | 4  | 26   | -20*  | -9  | 3 | 6  | 155  | 172  | -4 | 3 | 7  | 23   | -26* |
| 7 | 2 | 5  | 105  | 108   | -9  | 3 | 7  | 127  | -123 | -4 | 3 | 8  | 424  | 414  |
| 7 | 2 | 6  | 86   | 78    | -9  | 3 | 8  | 26   | 2*   | -4 | 3 | 9  | 25   | 5*   |
| 7 | 2 | 7  | 45   | 8     | -9  | 3 | 9  | 53   | -60  | -4 | 3 | 10 | 36   | 46   |
| 7 | 2 | 8  | 35   | -43   | -9  | 3 | 10 | 55   | -51  | -4 | 3 | 11 | 29   | 31*  |
| 8 | 2 | 0  | 217  | 220   | -8  | 3 | 1  | 84   | -76  | -4 | 3 | 12 | 54   | -43  |
| 8 | 2 | 1  | 639  | -632  | -8  | 3 | 2  | 469  | -464 | -3 | 3 | 1  | 853  | 870  |
| 8 | 2 | 2  | 129  | 124   | -8  | 3 | 3  | 192  | 196  | -3 | 3 | 2  | 86   | -82  |
| 8 | 2 | 3  | 28   | 29    | -8  | 3 | 4  | 61   | -47  | -3 | 3 | 3  | 103  | -115 |
| 8 | 2 | 4  | 274  | -265  | -8  | 3 | 5  | 145  | -150 | -3 | 3 | 4  | 439  | -428 |
| 8 | 2 | 5  | 132  | 133   | -8  | 3 | 6  | 412  | 401  | -3 | 3 | 5  | 148  | -149 |
| 8 | 2 | 6  | 41   | 18    | -8  | 3 | 7  | 79   | -59  | -3 | 3 | 6  | 250  | -248 |
| 8 | 2 | 7  | 42   | -41   | -8  | 3 | 8  | 90   | 80   | -3 | 3 | 7  | 344  | -323 |
| 9 | 2 | 0  | 223  | 230   | -8  | 3 | 9  | 123  | 122  | -3 | 3 | 8  | 143  | 142  |
| 9 | 2 | 1  | 74   | -82   | -8  | 3 | 10 | 54   | -58  | -3 | 3 | 9  | 37   | -2   |
| 9 | 2 | 2  | 63   | 60    | -8  | 3 | 11 | 27   | 18*  | -3 | 3 | 10 | 26   | -29* |
| 9 | 2 | 3  | 109  | 109   | -7  | 3 | 1  | 57   | 52   | -3 | 3 | 11 | 123  | 117  |
| 9 | 2 | 4  | 211  | -218  | -7  | 3 | 2  | 56   | -49  | -3 | 3 | 12 | 28   | -3*  |
| 9 | 2 | 5  | 37   | 37    | -7  | 3 | 3  | 221  | -204 | -2 | 3 | 1  | 1541 | 1717 |
| 9 | 2 | 6  | 27   | 18*   | -7  | 3 | 4  | 82   | -78  | -2 | 3 | 2  | 163  | 159  |

| H  | K | L  | 10FO | 10FC  | H | K | L  | 10FO | 10FC  | H   | K | L  | 10FO | 10FC |
|----|---|----|------|-------|---|---|----|------|-------|-----|---|----|------|------|
| -2 | 3 | 3  | 132  | 145   | 3 | 3 | 0  | 38   | -57   | 9   | 3 | 0  | 214  | -214 |
| -2 | 3 | 4  | 887  | 906   | 3 | 3 | 1  | 209  | -268  | 9   | 3 | 1  | 256  | 255  |
| -2 | 3 | 5  | 289  | -266  | 3 | 3 | 2  | 993  | -1030 | 9   | 3 | 2  | 40   | 39   |
| -2 | 3 | 6  | 21   | -20*  | 3 | 3 | 3  | 407  | 412   | 9   | 3 | 3  | 27   | -26* |
| -2 | 3 | 7  | 95   | -94   | 3 | 3 | 4  | 21   | -13*  | 9   | 3 | 4  | 113  | 97   |
| -2 | 3 | 8  | 149  | -147  | 3 | 3 | 5  | 206  | -206  | 9   | 3 | 5  | 28   | -17* |
| -2 | 3 | 9  | 127  | -122  | 3 | 3 | 6  | 507  | 502   | 10  | 3 | 0  | 293  | -291 |
| -2 | 3 | 10 | 97   | -94   | 3 | 3 | 7  | 25   | 25*   | 10  | 3 | 1  | 112  | 109  |
| -2 | 3 | 11 | 30   | 22*   | 3 | 3 | 8  | 20   | -44*  | 10  | 3 | 2  | 36   | 5    |
| -2 | 3 | 12 | 30   | -4    | 3 | 3 | 9  | 103  | 103   | 10  | 3 | 3  | 132  | -117 |
| -1 | 3 | 1  | 203  | 220   | 3 | 3 | 10 | 28   | -22*  | 10  | 3 | 4  | 110  | 121  |
| -1 | 3 | 3  | 705  | -789  | 4 | 3 | 0  | 21   | 12    | 11  | 3 | 0  | 53   | -54  |
| -1 | 3 | 4  | 957  | 977   | 4 | 3 | 1  | 45   | 50    | 11  | 3 | 1  | 28   | 4*   |
| -1 | 3 | 5  | 74   | 80    | 4 | 3 | 2  | 330  | -333  | 11  | 3 | 2  | 26   | 8*   |
| -1 | 3 | 6  | 29   | 22    | 4 | 3 | 3  | 22   | 12*   | -11 | 4 | 1  | 53   | -58  |
| -1 | 3 | 7  | 457  | 452   | 4 | 3 | 4  | 100  | -166  | -11 | 4 | 2  | 27   | 17*  |
| -1 | 3 | 8  | 25   | -44*  | 4 | 3 | 5  | 389  | -389  | -11 | 4 | 3  | 110  | 111  |
| -1 | 3 | 9  | 40   | -52   | 4 | 3 | 6  | 139  | 176   | -11 | 4 | 4  | 130  | -125 |
| -1 | 3 | 10 | 28   | 14*   | 4 | 3 | 7  | 59   | -49   | -11 | 4 | 5  | 41   | 20   |
| -1 | 3 | 11 | 49   | -54   | 4 | 3 | 8  | 81   | -70   | -11 | 4 | 6  | 28   | -33* |
| -1 | 3 | 12 | 28   | -27*  | 4 | 3 | 9  | 127  | 136   | -10 | 4 | 1  | 26   | 5*   |
| 0  | 3 | 1  | 270  | -257  | 4 | 3 | 10 | 29   | -10*  | -10 | 4 | 2  | 61   | -60  |
| 0  | 3 | 2  | 454  | -461  | 5 | 3 | 0  | 208  | 221   | -10 | 4 | 3  | 248  | 258  |
| 0  | 3 | 3  | 991  | -1040 | 5 | 3 | 1  | 120  | -117  | -10 | 4 | 4  | 52   | -43  |
| 0  | 3 | 4  | 150  | 142   | 5 | 3 | 2  | 026  | 608   | -10 | 4 | 5  | 26   | 21   |
| 0  | 3 | 5  | 209  | -217  | 5 | 3 | 3  | 02   | 71    | -10 | 4 | 6  | 135  | 140  |
| 0  | 3 | 6  | 317  | -308  | 5 | 3 | 4  | 25   | -41   | -10 | 4 | 7  | 111  | -109 |
| 0  | 3 | 7  | 399  | 392   | 5 | 3 | 5  | 30   | 12    | -10 | 4 | 8  | 43   | 18   |
| 0  | 3 | 8  | 82   | -97   | 5 | 3 | 6  | 26   | -13*  | -9  | 4 | 1  | 24   | 0*   |
| 0  | 3 | 9  | 64   | 68    | 5 | 3 | 7  | 101  | -103  | -9  | 4 | 2  | 129  | -141 |
| 0  | 3 | 10 | 151  | 139   | 5 | 3 | 8  | 69   | -63   | -9  | 4 | 3  | 26   | 20*  |
| 0  | 3 | 11 | 27   | -16*  | 5 | 3 | 9  | 39   | 37    | -9  | 4 | 4  | 37   | 29   |
| 1  | 3 | 0  | 1039 | 1135  | 6 | 3 | 0  | 99   | -100  | -9  | 4 | 5  | 43   | -59  |
| 1  | 3 | 1  | 225  | 207   | 6 | 3 | 1  | 590  | -590  | -9  | 4 | 6  | 172  | 189  |
| 1  | 3 | 2  | 193  | 196   | 6 | 3 | 2  | 035  | 643   | -9  | 4 | 7  | 27   | 30*  |
| 1  | 3 | 3  | 352  | 361   | 6 | 3 | 3  | 26   | -31*  | -9  | 4 | 8  | 41   | 11   |
| 1  | 3 | 4  | 235  | -217  | 6 | 3 | 4  | 76   | -76   | -9  | 4 | 9  | 65   | 67   |
| 1  | 3 | 5  | 217  | -222  | 6 | 3 | 5  | 333  | 298   | -8  | 4 | 1  | 24   | 2*   |
| 1  | 3 | 6  | 400  | -396  | 6 | 3 | 6  | 45   | -36   | -8  | 4 | 2  | 128  | 132  |
| 1  | 3 | 7  | 26   | -22*  | 6 | 3 | 7  | 26   | -14*  | -8  | 4 | 3  | 333  | -339 |
| 1  | 3 | 8  | 65   | -60   | 6 | 3 | 8  | 30   | 24*   | -8  | 4 | 4  | 25   | -28  |
| 1  | 3 | 9  | 84   | -82   | 7 | 3 | 0  | 03   | 94    | -8  | 4 | 5  | 119  | -121 |
| 1  | 3 | 10 | 97   | 97    | 7 | 3 | 1  | 409  | -406  | -8  | 4 | 6  | 43   | -48  |
| 1  | 3 | 11 | 28   | -6    | 7 | 3 | 2  | 50   | 55    | -8  | 4 | 7  | 25   | 11*  |
| 2  | 3 | 0  | 924  | 978   | 7 | 3 | 3  | 55   | -40   | -8  | 4 | 8  | 26   | -35* |
| 2  | 3 | 1  | 75   | 89    | 7 | 3 | 4  | 298  | -291  | -8  | 4 | 9  | 82   | 95   |
| 2  | 3 | 2  | 461  | -481  | 7 | 3 | 5  | 197  | 201   | -9  | 4 | 10 | 37   | 20   |
| 2  | 3 | 3  | 1081 | 1111  | 7 | 3 | 6  | 26   | -17*  | -7  | 4 | 1  | 37   | -39  |
| 2  | 3 | 4  | 35   | 27    | 7 | 3 | 7  | 35   | -41   | -7  | 4 | 2  | 551  | 554  |
| 2  | 3 | 5  | 22   | 0*    | 8 | 3 | 0  | 82   | 69    | -7  | 4 | 3  | 180  | -175 |
| 2  | 3 | 6  | 287  | 278   | 8 | 3 | 1  | 155  | 155   | -7  | 4 | 4  | 74   | 65   |
| 2  | 3 | 7  | 74   | -86   | 8 | 3 | 2  | 73   | -85   | -7  | 4 | 5  | 120  | 118  |
| 2  | 3 | 8  | 27   | -16   | 8 | 3 | 3  | 25   | -6*   | -7  | 4 | 6  | 274  | -280 |
| 2  | 3 | 9  | 54   | -71   | 8 | 3 | 4  | 113  | -118  | -7  | 4 | 7  | 57   | -57  |
| 2  | 3 | 10 | 29   | -21*  | 8 | 3 | 5  | 44   | 40    | -7  | 4 | 8  | 92   | -88  |
| 2  | 3 | 11 | 46   | -33   | 8 | 3 | 6  | 31   | -31   | -7  | 4 | 9  | 73   | -70  |

| H  | K | L  | 10FO | 10FC | H  | K | L  | 10FO | 10FC | H   | K | L | 10FO | 10FC |
|----|---|----|------|------|----|---|----|------|------|-----|---|---|------|------|
| -7 | 4 | 10 | 27   | 15*  | -1 | 4 | 1  | 549  | -551 | 4   | 4 | 1 | 34   | -51  |
| -6 | 4 | 1  | 310  | -302 | -1 | 4 | 2  | 237  | -234 | 4   | 4 | 2 | 792  | 812  |
| -6 | 4 | 2  | 415  | 410  | -1 | 4 | 3  | 306  | -293 | 4   | 4 | 3 | 291  | -291 |
| -6 | 4 | 3  | 35   | -4   | -1 | 4 | 4  | 222  | -209 | 4   | 4 | 4 | 24   | -12* |
| -6 | 4 | 4  | 22   | -1*  | -1 | 4 | 5  | 174  | -167 | 4   | 4 | 5 | 146  | 139  |
| -6 | 4 | 5  | 526  | 522  | -1 | 4 | 6  | 114  | -111 | 4   | 4 | 6 | 192  | -199 |
| -6 | 4 | 6  | 193  | -196 | -1 | 4 | 7  | 272  | 270  | 4   | 4 | 7 | 38   | -21  |
| -6 | 4 | 7  | 86   | 84   | -1 | 4 | 8  | 45   | 37   | 4   | 4 | 8 | 42   | -36  |
| -6 | 4 | 8  | 115  | 118  | -1 | 4 | 9  | 25   | 15*  | 4   | 4 | 9 | 30   | -15* |
| -6 | 4 | 9  | 151  | -150 | -1 | 4 | 10 | 125  | 120  | 5   | 4 | 0 | 115  | -110 |
| -6 | 4 | 10 | 26   | -12* | -1 | 4 | 11 | 29   | -36* | 5   | 4 | 1 | 353  | -361 |
| -6 | 4 | 11 | 35   | -37  | 0  | 4 | 1  | 285  | -251 | 5   | 4 | 2 | 416  | 421  |
| -5 | 4 | 1  | 54   | -44  | 0  | 4 | 2  | 24   | -14  | 5   | 4 | 3 | 23   | -4*  |
| -5 | 4 | 2  | 464  | -469 | 0  | 4 | 3  | 584  | 593  | 5   | 4 | 4 | 49   | -48  |
| -5 | 4 | 3  | 143  | -150 | 0  | 4 | 4  | 574  | -596 | 5   | 4 | 5 | 367  | 363  |
| -5 | 4 | 4  | 265  | -270 | 0  | 4 | 5  | 120  | -111 | 5   | 4 | 6 | 100  | -103 |
| -5 | 4 | 5  | 150  | 149  | 0  | 4 | 6  | 57   | -55  | 5   | 4 | 7 | 25   | -3*  |
| -5 | 4 | 6  | 80   | 37   | 0  | 4 | 7  | 198  | -200 | 5   | 4 | 8 | 82   | 72   |
| -5 | 4 | 7  | 63   | 61   | 0  | 4 | 8  | 26   | -42* | 6   | 4 | 0 | 94   | -98  |
| -5 | 4 | 8  | 231  | 237  | 0  | 4 | 9  | 39   | -38  | 6   | 4 | 1 | 165  | -167 |
| -5 | 4 | 9  | 27   | -19* | 0  | 4 | 10 | 52   | 40   | 6   | 4 | 2 | 148  | -142 |
| -5 | 4 | 10 | 20   | 22*  | 0  | 4 | 11 | 27   | 2*   | 6   | 4 | 3 | 59   | -63  |
| -5 | 4 | 11 | 51   | 44   | 1  | 4 | 0  | 458  | 434  | 6   | 4 | 4 | 108  | -100 |
| -4 | 4 | 1  | 765  | 764  | 1  | 4 | 1  | 71   | -62  | 6   | 4 | 5 | 141  | 158  |
| -4 | 4 | 2  | 505  | -518 | 1  | 4 | 2  | 140  | -135 | 6   | 4 | 6 | 31   | -26  |
| -4 | 4 | 3  | 60   | -59  | 1  | 4 | 3  | 957  | 997  | 6   | 4 | 7 | 27   | -13* |
| -4 | 4 | 4  | 23   | -9*  | 1  | 4 | 4  | 102  | -90  | 6   | 4 | 8 | 91   | 87   |
| -4 | 4 | 5  | 467  | -465 | 1  | 4 | 5  | 60   | 54   | 7   | 4 | 0 | 57   | -60  |
| -4 | 4 | 6  | 22   | -29  | 1  | 4 | 6  | 323  | 324  | 7   | 4 | 1 | 343  | 336  |
| -4 | 4 | 7  | 141  | -148 | 1  | 4 | 7  | 230  | -239 | 7   | 4 | 2 | 115  | -108 |
| -4 | 4 | 8  | 28   | 21   | 1  | 4 | 8  | 100  | -103 | 7   | 4 | 3 | 63   | -70  |
| -4 | 4 | 9  | 26   | 14*  | 1  | 4 | 9  | 26   | 20*  | 7   | 4 | 4 | 40   | 10   |
| -4 | 4 | 10 | 49   | 46   | 1  | 4 | 10 | 55   | -63  | 7   | 4 | 5 | 79   | -74  |
| -4 | 4 | 11 | 79   | 78   | 2  | 4 | 0  | 632  | -614 | 7   | 4 | 6 | 50   | -44  |
| -3 | 4 | 1  | 509  | 925  | 2  | 4 | 1  | 331  | -328 | 7   | 4 | 7 | 28   | -9*  |
| -3 | 4 | 2  | 20   | -5*  | 2  | 4 | 2  | 415  | -425 | 8   | 4 | 0 | 154  | -157 |
| -3 | 4 | 3  | 86   | 91   | 2  | 4 | 3  | 278  | 286  | 8   | 4 | 1 | 417  | 420  |
| -3 | 4 | 4  | 731  | 748  | 2  | 4 | 4  | 149  | -137 | 8   | 4 | 2 | 85   | -89  |
| -3 | 4 | 5  | 281  | -284 | 2  | 4 | 5  | 50   | -57  | 8   | 4 | 3 | 26   | -21* |
| -3 | 4 | 6  | 52   | -49  | 2  | 4 | 6  | 381  | 378  | 8   | 4 | 4 | 180  | 176  |
| -3 | 4 | 7  | 24   | 25*  | 2  | 4 | 7  | 98   | -96  | 8   | 4 | 5 | 82   | -91  |
| -3 | 4 | 8  | 227  | -230 | 2  | 4 | 8  | 68   | 76   | 8   | 4 | 6 | 27   | -7*  |
| -3 | 4 | 9  | 25   | -12* | 2  | 4 | 9  | 109  | 107  | 9   | 4 | 0 | 154  | -160 |
| -3 | 4 | 10 | 33   | -37  | 2  | 4 | 10 | 54   | -68  | 9   | 4 | 1 | 49   | 54   |
| -3 | 4 | 11 | 30   | -24* | 3  | 4 | 0  | 274  | -258 | 9   | 4 | 2 | 26   | -32* |
| -2 | 4 | 1  | 21   | -26  | 3  | 4 | 1  | 117  | -114 | 9   | 4 | 3 | 73   | -78  |
| -2 | 4 | 2  | 162  | -153 | 3  | 4 | 2  | 137  | 132  | 9   | 4 | 4 | 134  | 145  |
| -2 | 4 | 3  | 203  | -200 | 3  | 4 | 3  | 482  | -495 | 10  | 4 | 0 | 62   | 69   |
| -2 | 4 | 4  | 706  | 707  | 3  | 4 | 4  | 182  | -182 | 10  | 4 | 1 | 114  | -112 |
| -2 | 4 | 5  | 22   | 19*  | 3  | 4 | 5  | 141  | -129 | 10  | 4 | 2 | 27   | 8*   |
| -2 | 4 | 6  | 121  | 123  | 3  | 4 | 6  | 27   | 8*   | 10  | 4 | 3 | 32   | -41  |
| -2 | 4 | 7  | 370  | 374  | 3  | 4 | 7  | 40   | -39  | 11  | 4 | 0 | 153  | 160  |
| -2 | 4 | 8  | 152  | -149 | 3  | 4 | 8  | 28   | 25   | -10 | 5 | 1 | 41   | 40   |
| -2 | 4 | 9  | 41   | 39   | 3  | 4 | 9  | 71   | 80   | -10 | 5 | 2 | 28   | -24* |
| -2 | 4 | 10 | 27   | -6*  | 3  | 4 | 10 | 28   | -19* | -10 | 5 | 3 | 97   | -92  |
| -2 | 4 | 11 | 79   | -68  | 4  | 4 | 0  | 20   | -18* | -10 | 5 | 4 | 100  | 92   |

| H   | K | L  | 10FO | 10FC | H  | K | L  | 10FO | 10FC | H | K | L | 10FO | 10FC |
|-----|---|----|------|------|----|---|----|------|------|---|---|---|------|------|
| -10 | 5 | 5  | 29   | -27  | -4 | 5 | 9  | 27   | 3*   | 2 | 5 | 3 | 605  | -605 |
| -10 | 5 | 6  | 88   | 81   | -4 | 5 | 10 | 37   | -28  | 2 | 5 | 4 | 30   | 13   |
| -9  | 5 | 1  | 26   | 12*  | -3 | 5 | 1  | 451  | -456 | 2 | 5 | 5 | 25   | -10* |
| -9  | 5 | 2  | 95   | 91   | -3 | 5 | 2  | 97   | 91   | 2 | 5 | 6 | 162  | -154 |
| -9  | 5 | 3  | 236  | -229 | -3 | 5 | 3  | 21   | 18*  | 2 | 5 | 7 | 83   | 59   |
| -9  | 5 | 4  | 38   | 39   | -3 | 5 | 4  | 238  | 238  | 2 | 5 | 8 | 26   | -3*  |
| -9  | 5 | 5  | 61   | -48  | -3 | 5 | 5  | 91   | 86   | 2 | 5 | 9 | 54   | 44   |
| -9  | 5 | 6  | 115  | -101 | -3 | 5 | 6  | 115  | 112  | 3 | 5 | 0 | 41   | 41   |
| -9  | 5 | 7  | 84   | 76   | -3 | 5 | 7  | 203  | 190  | 3 | 5 | 1 | 92   | 97   |
| -9  | 5 | 8  | 27   | -8*  | -3 | 5 | 8  | 99   | -85  | 3 | 5 | 2 | 563  | 568  |
| -8  | 5 | 1  | 30   | 20   | -3 | 5 | 9  | 27   | -1*  | 3 | 5 | 3 | 228  | -233 |
| -8  | 5 | 2  | 272  | 276  | -3 | 5 | 10 | 28   | 23*  | 3 | 5 | 4 | 24   | 2*   |
| -8  | 5 | 3  | 114  | -118 | -2 | 5 | 1  | 800  | -892 | 3 | 5 | 5 | 130  | 124  |
| -8  | 5 | 4  | 26   | 26*  | -2 | 5 | 2  | 33   | -43  | 3 | 5 | 6 | 204  | -286 |
| -8  | 5 | 5  | 91   | 98   | -2 | 5 | 3  | 01   | -73  | 3 | 5 | 7 | 27   | -8*  |
| -8  | 5 | 6  | 239  | -238 | -2 | 5 | 4  | 483  | -487 | 3 | 5 | 8 | 27   | 26*  |
| -8  | 5 | 7  | 49   | 45   | -2 | 5 | 5  | 167  | 168  | 3 | 5 | 9 | 67   | -59  |
| -8  | 5 | 8  | 42   | -46  | -2 | 5 | 6  | 26   | -10  | 4 | 5 | 0 | 26   | 34   |
| -8  | 5 | 9  | 73   | -71  | -2 | 5 | 7  | 99   | 55   | 4 | 5 | 1 | 51   | -61  |
| -7  | 5 | 1  | 59   | -51  | -2 | 5 | 8  | 89   | 84   | 4 | 5 | 2 | 175  | 186  |
| -7  | 5 | 2  | 26   | 29*  | -2 | 5 | 9  | 53   | 61   | 4 | 5 | 3 | 24   | 4*   |
| -7  | 5 | 3  | 131  | 125  | -2 | 5 | 10 | 49   | 56   | 4 | 5 | 4 | 65   | 68   |
| -7  | 5 | 4  | 25   | 17*  | -1 | 5 | 1  | 127  | -133 | 4 | 5 | 5 | 222  | 227  |
| -7  | 5 | 5  | 231  | 238  | -1 | 5 | 2  | 35   | 82   | 4 | 5 | 6 | 94   | -102 |
| -7  | 5 | 6  | 34   | 18   | -1 | 5 | 3  | 422  | 431  | 4 | 5 | 7 | 29   | 25   |
| -7  | 5 | 7  | 31   | -12  | -1 | 5 | 4  | 534  | -537 | 4 | 5 | 8 | 40   | 44   |
| -7  | 5 | 8  | 46   | 43   | -1 | 5 | 5  | 24   | -23* | 5 | 5 | 0 | 71   | -91  |
| -7  | 5 | 9  | 165  | -109 | -1 | 5 | 6  | 38   | -12  | 5 | 5 | 1 | 55   | 64   |
| -6  | 5 | 1  | 52   | 42   | -1 | 5 | 7  | 258  | -254 | 5 | 5 | 2 | 351  | -341 |
| -6  | 5 | 2  | 433  | -432 | -1 | 5 | 8  | 32   | 35   | 5 | 5 | 3 | 25   | -14* |
| -6  | 5 | 3  | 85   | 85   | -1 | 5 | 9  | 30   | 25   | 5 | 5 | 4 | 26   | 7*   |
| -6  | 5 | 4  | 48   | -35  | -1 | 5 | 10 | 30   | -9   | 5 | 5 | 5 | 28   | -4*  |
| -6  | 5 | 5  | 48   | -37  | 0  | 5 | 1  | 169  | 163  | 5 | 5 | 6 | 28   | 12*  |
| -6  | 5 | 6  | 133  | 120  | 0  | 5 | 2  | 156  | 167  | 5 | 5 | 7 | 49   | 51   |
| -6  | 5 | 7  | 25   | 8*   | 0  | 5 | 3  | 545  | 556  | 5 | 5 | 8 | 00   | 37   |
| -6  | 5 | 8  | 123  | 123  | 0  | 5 | 4  | 92   | -78  | 6 | 5 | 0 | 34   | 39   |
| -6  | 5 | 9  | 28   | 14*  | 0  | 5 | 5  | 95   | 96   | 6 | 5 | 1 | 341  | 341  |
| -6  | 5 | 10 | 28   | 17*  | 0  | 5 | 6  | 188  | 182  | 6 | 5 | 2 | 357  | -372 |
| -5  | 5 | 1  | 464  | 459  | 0  | 5 | 7  | 227  | -224 | 6 | 5 | 3 | 27   | 29   |
| -5  | 5 | 2  | 396  | -395 | 0  | 5 | 8  | 96   | 62   | 6 | 5 | 4 | 49   | 43   |
| -5  | 5 | 3  | 23   | 2*   | 0  | 5 | 9  | 35   | -40  | 6 | 5 | 5 | 179  | -174 |
| -5  | 5 | 4  | 24   | 11*  | 0  | 5 | 10 | 85   | -79  | 6 | 5 | 6 | 28   | 31*  |
| -5  | 5 | 5  | 399  | -408 | 1  | 5 | 0  | 629  | -631 | 6 | 5 | 7 | 28   | 2*   |
| -5  | 5 | 6  | 25   | -9*  | 1  | 5 | 1  | 70   | -61  | 7 | 5 | 0 | 65   | -72  |
| -5  | 5 | 7  | 42   | -37  | 1  | 5 | 2  | 118  | -119 | 7 | 5 | 1 | 232  | 233  |
| -5  | 5 | 8  | 35   | -38  | 1  | 5 | 3  | 184  | -190 | 7 | 5 | 2 | 27   | -29* |
| -5  | 5 | 9  | 88   | 83   | 1  | 5 | 4  | 139  | 138  | 7 | 5 | 3 | 34   | 11   |
| -5  | 5 | 10 | 27   | 1*   | 1  | 5 | 5  | 84   | 87   | 7 | 5 | 4 | 109  | 173  |
| -4  | 5 | 1  | 475  | 467  | 1  | 5 | 6  | 223  | 226  | 7 | 5 | 5 | 115  | -117 |
| -4  | 5 | 2  | 27   | 12   | 1  | 5 | 7  | 28   | 13*  | 7 | 5 | 6 | 28   | 10*  |
| -4  | 5 | 3  | 95   | 87   | 1  | 5 | 8  | 30   | 24   | 8 | 5 | 0 | 55   | -48  |
| -4  | 5 | 4  | 406  | 394  | 1  | 5 | 9  | 53   | 50   | 8 | 5 | 1 | 95   | -92  |
| -4  | 5 | 5  | 304  | -304 | 1  | 5 | 10 | 62   | -56  | 8 | 5 | 2 | 49   | 66   |
| -4  | 5 | 6  | 44   | 44   | 2  | 5 | 0  | 514  | -520 | 8 | 5 | 3 | 29   | -10  |
| -4  | 5 | 7  | 25   | 24*  | 2  | 5 | 1  | 23   | -35  | 8 | 5 | 4 | 70   | 69   |
| -4  | 5 | 8  | 243  | -240 | 2  | 5 | 2  | 248  | 259  | 8 | 5 | 5 | 29   | -21* |

| H  | K | L | 10FO | 10FC | H  | K | L | 10FO | 10FC | H  | K | L | 10FO | 10FC |
|----|---|---|------|------|----|---|---|------|------|----|---|---|------|------|
| 9  | 5 | 0 | 131  | 128  | -3 | 6 | 4 | 357  | -362 | 3  | 6 | 3 | 243  | 249  |
| 9  | 5 | 1 | 146  | -150 | -3 | 6 | 5 | 153  | 151  | 3  | 6 | 4 | 62   | 58   |
| 9  | 5 | 2 | 27   | -14* | -3 | 6 | 6 | 26   | 13*  | 3  | 6 | 5 | 78   | 75   |
| 9  | 5 | 3 | 28   | 12*  | -3 | 6 | 7 | 27   | -13* | 3  | 6 | 6 | 35   | -5   |
| 10 | 5 | 0 | 175  | 172  | -3 | 6 | 8 | 115  | 117  | 3  | 6 | 7 | 27   | 12*  |
| 10 | 5 | 1 | 61   | -66  | -3 | 6 | 9 | 24   | -3*  | 3  | 6 | 8 | 28   | -7*  |
| -9 | 6 | 1 | 27   | -17* | -2 | 6 | 1 | 40   | 13   | 4  | 6 | 0 | 23   | 13*  |
| -9 | 6 | 2 | 79   | 80   | -2 | 6 | 2 | 42   | 37   | 4  | 6 | 1 | 38   | 39   |
| -9 | 6 | 3 | 31   | -12  | -2 | 6 | 3 | 134  | 129  | 4  | 6 | 2 | 390  | -398 |
| -9 | 6 | 4 | 43   | -22  | -2 | 6 | 4 | 346  | -343 | 4  | 6 | 3 | 159  | 160  |
| -9 | 6 | 5 | 36   | 41   | -2 | 6 | 5 | 25   | -6*  | 4  | 6 | 4 | 25   | -6*  |
| -9 | 6 | 6 | 26   | -9*  | -2 | 6 | 6 | 41   | -44  | 4  | 6 | 5 | 80   | -69  |
| -9 | 6 | 7 | 65   | -62  | -2 | 6 | 7 | 189  | -191 | 4  | 6 | 6 | 105  | 105  |
| -9 | 6 | 8 | 176  | 179  | -2 | 6 | 8 | 72   | 81   | 4  | 6 | 7 | 27   | -1*  |
| -9 | 6 | 9 | 26   | -4*  | -2 | 6 | 9 | 33   | -24  | 5  | 6 | 0 | 36   | 22   |
| -9 | 6 | 0 | 12   | 67   | -1 | 6 | 1 | 237  | 284  | 5  | 6 | 1 | 186  | 194  |
| -9 | 6 | 1 | 24   | 20*  | -1 | 6 | 2 | 70   | 64   | 5  | 6 | 2 | 202  | -208 |
| -9 | 6 | 2 | 27   | -11* | -1 | 6 | 3 | 155  | 159  | 5  | 6 | 3 | 45   | -2   |
| -7 | 6 | 1 | 35   | 35   | -1 | 6 | 4 | 110  | 101  | 5  | 6 | 4 | 27   | 36*  |
| -7 | 6 | 2 | 283  | -286 | -1 | 6 | 5 | 59   | 57   | 5  | 6 | 5 | 185  | -185 |
| -7 | 6 | 3 | 99   | 102  | -1 | 6 | 6 | 81   | 72   | 5  | 6 | 6 | 51   | 55   |
| -7 | 6 | 4 | 34   | -38  | -1 | 6 | 7 | 131  | -137 | 6  | 6 | 0 | 28   | 19   |
| -7 | 6 | 5 | 65   | -63  | -1 | 6 | 8 | 42   | -21  | 6  | 6 | 1 | 89   | 90   |
| -7 | 6 | 6 | 141  | 146  | -1 | 6 | 9 | 27   | 1*   | 6  | 6 | 2 | 71   | 75   |
| -7 | 6 | 7 | 26   | 12*  | 0  | 6 | 0 | 761  | -811 | 6  | 6 | 3 | 28   | 11*  |
| -7 | 6 | 8 | 56   | 45   | 0  | 6 | 1 | 154  | 145  | 6  | 6 | 4 | 56   | 61   |
| -6 | 6 | 1 | 170  | 168  | 0  | 6 | 2 | 24   | 0*   | 6  | 6 | 5 | 61   | -81  |
| -6 | 6 | 2 | 207  | -202 | 0  | 6 | 3 | 266  | -282 | 7  | 6 | 0 | 40   | 30   |
| -6 | 6 | 3 | 26   | -2*  | 0  | 6 | 4 | 232  | 298  | 7  | 6 | 1 | 176  | -172 |
| -6 | 6 | 4 | 25   | 20*  | 0  | 6 | 5 | 32   | 28   | 7  | 6 | 2 | 74   | 63   |
| -6 | 6 | 5 | 268  | -279 | 0  | 6 | 6 | 23   | 31*  | 7  | 6 | 3 | 27   | 24*  |
| -6 | 6 | 6 | 107  | 111  | 0  | 6 | 7 | 109  | 99   | 7  | 6 | 4 | 28   | -3*  |
| -6 | 6 | 7 | 50   | -44  | 0  | 6 | 8 | 27   | 11*  | 8  | 6 | 0 | 88   | 91   |
| -6 | 6 | 8 | 43   | -63  | 0  | 6 | 9 | 40   | 26   | 8  | 6 | 1 | 211  | -218 |
| -6 | 6 | 9 | 76   | 78   | 1  | 6 | 0 | 222  | -209 | 8  | 6 | 2 | 64   | 52   |
| -5 | 6 | 1 | 26   | 25*  | 1  | 6 | 1 | 51   | 15   | 8  | 6 | 3 | 28   | 11*  |
| -5 | 6 | 2 | 232  | 233  | 1  | 6 | 2 | 92   | 94   | 9  | 6 | 0 | 86   | 86   |
| -5 | 6 | 3 | 24   | 37*  | 1  | 6 | 3 | 476  | -480 | 9  | 6 | 1 | 31   | -26  |
| -5 | 6 | 4 | 146  | 151  | 1  | 6 | 4 | 57   | 57   | -8 | 7 | 1 | 28   | 6*   |
| -5 | 6 | 5 | 74   | -77  | 1  | 6 | 5 | 26   | -24* | -8 | 7 | 2 | 124  | -130 |
| -5 | 6 | 6 | 45   | -49  | 1  | 6 | 6 | 159  | -164 | -8 | 7 | 3 | 43   | 57   |
| -5 | 6 | 7 | 26   | -17* | 1  | 6 | 7 | 120  | 124  | -8 | 7 | 4 | 37   | -4   |
| -5 | 6 | 8 | 113  | -122 | 1  | 6 | 8 | 50   | 47   | -7 | 7 | 1 | 51   | 37   |
| -5 | 6 | 9 | 28   | 13*  | 1  | 6 | 9 | 29   | -12* | -7 | 7 | 2 | 29   | -14* |
| -4 | 6 | 1 | 391  | -372 | 2  | 6 | 0 | 313  | 361  | -7 | 7 | 3 | 69   | -62  |
| -4 | 6 | 2 | 271  | 270  | 2  | 6 | 1 | 107  | 96   | -7 | 7 | 4 | 27   | 11*  |
| -4 | 6 | 3 | 23   | 1*   | 2  | 6 | 2 | 216  | 220  | -7 | 7 | 5 | 108  | -111 |
| -4 | 6 | 4 | 25   | 4*   | 2  | 6 | 3 | 133  | -138 | -7 | 7 | 6 | 29   | -7*  |
| -4 | 6 | 5 | 236  | 233  | 2  | 6 | 4 | 41   | 51   | -6 | 7 | 1 | 27   | -20* |
| -4 | 6 | 6 | 25   | -10* | 2  | 6 | 5 | 51   | 45   | -6 | 7 | 2 | 193  | 194  |
| -4 | 6 | 7 | 67   | 86   | 2  | 6 | 6 | 186  | -192 | -6 | 7 | 3 | 44   | -58  |
| -4 | 6 | 8 | 28   | -12* | 2  | 6 | 7 | 48   | 52   | -6 | 7 | 4 | 45   | 26   |
| -4 | 6 | 9 | 28   | -9*  | 2  | 6 | 8 | 41   | -38  | -6 | 7 | 5 | 28   | 15*  |
| -3 | 6 | 1 | 440  | -442 | 3  | 6 | 0 | 148  | 152  | -6 | 7 | 6 | 63   | -58  |
| -3 | 6 | 2 | 23   | 11*  | 3  | 6 | 1 | 24   | 27*  | -6 | 7 | 7 | 28   | 10*  |
| -3 | 6 | 3 | 31   | -27  | 3  | 6 | 2 | 76   | -64  | -5 | 7 | 1 | 208  | -212 |

| H  | K | L | 10FO | 10FC | H  | K | L | 10FO | 10FC | H  | K | L | 10FO | 10FC |
|----|---|---|------|------|----|---|---|------|------|----|---|---|------|------|
| -5 | 7 | 2 | 179  | 180  | 1  | 7 | 6 | 98   | -104 | -3 | 8 | 2 | 29   | -8   |
| -5 | 7 | 3 | 26   | -7*  | 1  | 7 | 7 | 29   | -7*  | -3 | 8 | 3 | 27   | 1*   |
| -5 | 7 | 4 | 27   | -12* | 2  | 7 | 0 | 226  | 232  | -3 | 8 | 4 | 147  | 141  |
| -5 | 7 | 5 | 175  | 181  | 2  | 7 | 1 | 25   | 9*   | -3 | 8 | 5 | 73   | -65  |
| -5 | 7 | 6 | 27   | -5*  | 2  | 7 | 2 | 116  | -117 | -3 | 8 | 6 | 29   | 0*   |
| -5 | 7 | 7 | 28   | 18*  | 2  | 7 | 3 | 262  | 265  | -2 | 8 | 1 | 31   | -3   |
| -4 | 7 | 1 | 212  | -209 | 2  | 7 | 4 | 31   | -26  | -2 | 8 | 2 | 27   | 4*   |
| -4 | 7 | 2 | 26   | -5*  | 2  | 7 | 5 | 28   | 11*  | -2 | 8 | 3 | 75   | -68  |
| -4 | 7 | 3 | 28   | -14  | 2  | 7 | 6 | 63   | 67   | -2 | 8 | 4 | 132  | 136  |
| -4 | 7 | 4 | 186  | -185 | 2  | 7 | 7 | 40   | -33  | -2 | 8 | 5 | 28   | 0*   |
| -4 | 7 | 5 | 146  | 141  | 3  | 7 | 0 | 26   | -23* | -2 | 8 | 6 | 29   | 8*   |
| -4 | 7 | 6 | 27   | -22* | 3  | 7 | 1 | 25   | -12* | -1 | 8 | 1 | 121  | -120 |
| -4 | 7 | 7 | 40   | -18  | 3  | 7 | 2 | 247  | -254 | -1 | 8 | 2 | 27   | 2*   |
| -4 | 7 | 8 | 112  | 108  | 3  | 7 | 3 | 97   | 106  | -1 | 8 | 3 | 74   | -64  |
| -3 | 7 | 1 | 194  | 196  | 3  | 7 | 4 | 27   | 2*   | -1 | 8 | 4 | 31   | -38  |
| -3 | 7 | 2 | 80   | -67  | 3  | 7 | 5 | 65   | -61  | -1 | 8 | 5 | 29   | -8*  |
| -3 | 7 | 3 | 25   | -20* | 3  | 7 | 6 | 128  | 127  | -1 | 8 | 6 | 30   | -38* |
| -3 | 7 | 4 | 110  | -108 | 4  | 7 | 0 | 50   | -45  | 0  | 8 | 7 | 232  | 317  |
| -3 | 7 | 5 | 41   | -39  | 4  | 7 | 1 | 44   | 50   | 0  | 8 | 1 | 78   | -74  |
| -3 | 7 | 6 | 40   | -32  | 4  | 7 | 2 | 34   | -85  | 0  | 8 | 2 | 36   | 2    |
| -3 | 7 | 7 | 97   | -89  | 4  | 7 | 3 | 30   | -8   | 0  | 8 | 3 | 113  | 110  |
| -3 | 7 | 8 | 43   | 40   | 4  | 7 | 4 | 27   | -13* | 0  | 8 | 4 | 125  | -124 |
| -2 | 7 | 1 | 379  | 386  | 4  | 7 | 5 | 135  | -105 | 0  | 8 | 5 | 40   | 4    |
| -2 | 7 | 2 | 25   | -9*  | 4  | 7 | 6 | 45   | 46   | 0  | 8 | 6 | 34   | -13  |
| -2 | 7 | 3 | 37   | 32   | 5  | 7 | 0 | 26   | 20*  | 1  | 8 | 7 | 92   | 81   |
| -2 | 7 | 4 | 216  | 212  | 5  | 7 | 1 | 27   | -28* | 1  | 8 | 1 | 28   | 1*   |
| -2 | 7 | 5 | 63   | -93  | 5  | 7 | 2 | 153  | 153  | 1  | 8 | 2 | 47   | -54  |
| -2 | 7 | 6 | 27   | 20*  | 5  | 7 | 3 | 27   | -10* | 1  | 8 | 3 | 188  | 188  |
| -2 | 7 | 7 | 32   | -25  | 5  | 7 | 4 | 28   | 6*   | 1  | 8 | 4 | 44   | -28  |
| -2 | 7 | 8 | 30   | -37* | 5  | 7 | 5 | 30   | 1*   | 1  | 8 | 5 | 29   | 7*   |
| -1 | 7 | 1 | 56   | 61   | 6  | 7 | 0 | 26   | -7*  | 2  | 8 | 6 | 130  | -127 |
| -1 | 7 | 2 | 28   | -19  | 6  | 7 | 1 | 152  | -159 | 2  | 8 | 1 | 27   | -6*  |
| -1 | 7 | 3 | 197  | -195 | 6  | 7 | 2 | 165  | 173  | 2  | 8 | 2 | 105  | -96  |
| -1 | 7 | 4 | 242  | 237  | 6  | 7 | 3 | 34   | -22  | 2  | 8 | 3 | 41   | 55   |
| -1 | 7 | 5 | 27   | -2*  | 6  | 7 | 4 | 29   | -18* | 2  | 8 | 4 | 29   | -12* |
| -1 | 7 | 6 | 28   | 4*   | 7  | 7 | 0 | 43   | 49   | 2  | 8 | 5 | 30   | -28* |
| -1 | 7 | 7 | 113  | 112  | 7  | 7 | 1 | 109  | -104 | 3  | 8 | 6 | 82   | -74  |
| -1 | 7 | 8 | 29   | -21* | 7  | 7 | 2 | 29   | 10*  | 3  | 8 | 1 | 27   | 4*   |
| 0  | 7 | 1 | 89   | -92  | 8  | 7 | 0 | 40   | 27   | 3  | 8 | 2 | 33   | 25   |
| 0  | 7 | 2 | 30   | -29  | -6 | 8 | 1 | 74   | -77  | 3  | 8 | 3 | 107  | -103 |
| 0  | 7 | 3 | 234  | -243 | -6 | 8 | 2 | 88   | 85   | 3  | 8 | 4 | 29   | -5*  |
| 0  | 7 | 4 | 31   | 36   | -6 | 8 | 3 | 23   | 3*   | 4  | 8 | 5 | 28   | -8*  |
| 0  | 7 | 5 | 46   | -27  | -5 | 8 | 1 | 23   | -10* | 4  | 8 | 1 | 28   | -23* |
| 0  | 7 | 6 | 90   | -88  | -5 | 8 | 2 | 95   | -95  | 4  | 8 | 2 | 151  | 158  |
| 0  | 7 | 7 | 106  | 102  | -5 | 8 | 3 | 28   | 5*   | 4  | 8 | 3 | 73   | -74  |
| 0  | 7 | 8 | 30   | -33* | -5 | 8 | 4 | 59   | -69  | 5  | 8 | 0 | 28   | 9*   |
| 1  | 7 | 0 | 278  | 271  | -4 | 8 | 1 | 154  | 147  | 5  | 8 | 1 | 83   | -86  |
| 1  | 7 | 1 | 25   | -7*  | -4 | 8 | 2 | 121  | -116 | 5  | 8 | 2 | 77   | 80   |
| 1  | 7 | 2 | 74   | 66   | -4 | 8 | 3 | 27   | 15*  | -1 | 9 | 1 | 29   | -22* |
| 1  | 7 | 3 | 87   | 81   | -4 | 8 | 4 | 29   | -1*  | 0  | 9 | 1 | 43   | 43   |
| 1  | 7 | 4 | 83   | -75  | -4 | 8 | 5 | 101  | -94  | 1  | 9 | 0 | 107  | -93  |
| 1  | 7 | 5 | 51   | -15  | -3 | 8 | 1 | 167  | 170  | 1  | 9 | 1 | 35   | 18   |

6. Literaturverzeichnis

- 1) J.Parrod und R.Pornin, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 260, 1438 (1965)
- 2) F.Raschig, Liebigs Ann. Chem. 230, 223 (1885)
- 3) W.Renz, Dissertation, TH München 1965
- 4) H.Gold, Angew. Chem. 72, 956 (1960)
- 5) H.Hartl, H.Pritzkow u. J.Jander, Chem.Ber. 103, 652 (1970)
- 6) A.Migchelsen, Thesis, Groningen 1967
- 6a) T.Migchelsen und A.Vos, Acta Cryst. 23, 796 (1967)
- 7) R.D.Brown und E.K.Nunn, Aust. J. Chem. 19, 1567 (1966)
- 8) International Tables for X-Ray Crystallography Vol. I, Birmingham 1952 S.79 und S.93
- 9) X-Ray 63, Program System for X-Ray Crystallography The Depts. of Chemistry at the University of Washington, Seattle, and the University of Maryland, 1965
- 9a) X-Ray 67 Program System for X-Ray Crystallography Comp. Science Center University of Maryland, 1967
- 10) G.Ruban, AED 8 - Ein Programm zur Herstellung eines Eingabelochstreifens (unveröffentlicht)
- 11) G.Ruban, ALS 2 - Ein Programm zur Verarbeitung eines Ausgabelochstreifens (unveröffentlicht)
- 12) M.Buerger, Vector Space, New York 1959
- 13) International Tables for X-Ray Crystallography Vol. III, Birmingham 1962 a)S.211 b)S.202 c)S.216
- 14) G.H.Stout und L.E.Jensen, X-Ray Structure Determination New York und London 1968
- 15) W.Dreißig, ABCOR - Programm zur Absorptionskorrektur (unveröffentlicht)
- 16) O.Ermer und J.Dunitz, Acta Cryst. A26, 163 (1970)
- 17) L.Pauling, Die Natur der chemischen Bindung Weinheim 1962
- 18) Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions, Suppl. 1956-1959, London 1965
- 19) A.Streitwieser jr., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, New York 1961
- 20) G.Häfelinger, Chem. Ber. 103, 2902 (1970)
- 21) E.Heilbronner und H.Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Weinheim 1968
- 22) A.E.van Arkel und J.H.de Boer, Rec. trav. chim. 47, 593 (1928)
- 23) G.Kimball, J. Chem. Phys. 8, 188 (1940)
- 24) C.D.Cornwell und R.S.Yamasaki J. Chem. Phys. 27, 1060 (1957)

- 25) E.E.Havinga, Thesis, Groningen 1957
- 26) G.C.Pimentel, J. Chem. Phys. 19, 446 (1951)
- 27) R.J.Hach und R.E.Rundle  
J. Amer. Chem. Soc. 73, 4321 (1951)
- 28) E.E.Havinga und E.H.Wiebenga  
Rec. trav. chim. 78, 724 (1959)
- 29) R.C.L.Mooney Slater, Acta Cryst. 12, 187 (1959)
- 30) H.A.Tasman und K.H.Boswijk, Acta Cryst. 8, 59 (1955)
- 31) J.C.Slater, Acta Cryst. 12, 197 (1959)
- 32) G.L.Breneman und R.D.Willet  
Acta Cryst. B25, 1073 (1969)
- 33) R.E.Rundle, Acta Cryst. 14, 585 (1961)
- 34) G.H.Cheesman und A.J.T.Finney  
Acta Cryst. B26, 904 (1970)
- 35) T.Bernstein und F.H.Herbststein  
Acta Cryst. B24, 1640 (1968)
- 36) K.Toman, J.Honzl und J.Jecný  
Acta Cryst. 18, 673 (1965)
- 37) J.M.Reddy, K.Knox und M.B.Robin  
J. Chem. Phys. 40, 1082 (1964)
- 38) I.L.Karle, J.Chem. Phys. 23, 1739 (1955)
- 39) H.Faxén, Z. Physik 17, 266 (1923)
- 40) I.Waller, Z. Physik 17, 398 (1923)
- 41) G.I.Finch, A.G.Quarrel und H.Wilman  
Trans. Farad. Soc. 31, 1050 (1935)
- 42) G.I.Finch, Proc. Roy. Soc.(London), Ser.A179, 67 (1941)
- 43) W.Hoppe, Naturwiss. 42, 484 (1955)
- 44) W.Hoppe, Advances in Structure Research by Diffraction  
Methods I, Braunschweig, New York und London 1964, S.90
- 45) J.L.Amorós, M.L.Canut und A.de Acha  
Z. Kristallogr. 114, 39 (1960)
- 46) E.Sándor und W.A.Wooster  
Brit. J. Appl. Phys. 14, 506 (1963)
- 47) J.L.Amorós und M.Amorós, Molecular Crystals  
New York, London und Sydney 1968
- 48) M.L.Canut und R.Hosemann, Acta Cryst. 17, 973 (1964)
- 49) G.L.Visser und A.Vos, Acta Cryst. 17, 1336 (1964)
- 50) C.Romming, Acta Chem. Scand. 12, 668 (1958)
- 51) S.Gran und C.Romming  
Acta Chem. Scand. 22, 1686 (1968)
- 52) R.C.L.Mooney, Z. Kristallogr. 100, 519 (1939)

### Lebenslauf

Am 26. November 1943 wurde ich, Hans Pritzkow, als Sohn des Johannes Pritzkow und seiner Ehefrau Maria geborene Andree in Munster geboren. Von 1950 besuchte ich zuerst die Volksschule, später das Gymnasium in Witten. Wegen des Umzugs der Familie wechselte ich 1955 über auf das Nicolaus Cusanus Gymnasium in Bad Godesberg, wo ich im Frühjahr 1963 das Abitur bestand. Nach Ableistung meines Wehrdienstes begann ich im Wintersemester 1964/65 an der Freien Universität Berlin Chemie zu studieren. Nach Bestehen des Vordiploms im Herbst 1966 und der Diplomprüfung im Frühjahr 1969 begann ich am Institut für Anorganische Chemie der FU eine Diplomarbeit, die ich Juli 1969 beendete. Danach begann ich am selben Institut die vorliegende Arbeit. Von September 1970 bis Mai 1971 studierte ich mit einem Stipendium des Svenska Institutet an der Universität Uppsala. Seit Mai 1970 bin ich am Institut für Anorganische Chemie als wissenschaftlicher Assistent beschäftigt.





